

**Stationäre Verformung
von polykristallinem Natriumchlorid**

von
Wolfgang Blum

Erlangen 1969

1969 № 82



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Stationäre Verformung von polykristallinem Natriumchlorid

Der Technischen Fakultät
der Universität Erlangen-Nürnberg
zur Erlangung des Grades
DOKTOR - INGENIEUR

vorgelegt
von
Wolfgang Blum

Erlangen 1969



Als Dissertation genehmigt von der
Technischen Fakultät
der Universität Erlangen-Nürnberg

Tag der Einreichung: 20.12.1968

Tag der Promotion: 14. 2.1969

Dekan: Prof. Dr. B. Ilßchner

Berichterstatter: Prof. Dr. B. Ilßchner

Prof. Dr. H.J. Oel

INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
1. Einleitung	1
2. Experimentelle Methoden und Ergebnisse	2
2.1. Versuchsproben	2
2.1.1. Probenherstellung	2
2.1.2. Probengefüge	3
2.2. Verformungsapparatur	5
2.3. Verformungsversuche	5
2.3.1. Auswertung der Verformungskurven	5
2.3.2. Reproduzierbarkeit der Kriechkurven	7
2.3.3. Spannungsabhängigkeit der stationären Verformungsgeschwindigkeit	7
2.3.3.1. Reines NaCl und homogene NaCl: Ca^{2+} - Mischkristalle	9
2.3.3.2. NaCl:1000/1300 mol-ppm Ca^{2+} für $T \leq 420^\circ\text{C}$	11
2.3.4. Temperaturabhängigkeit der stationären Ver- formungsgeschwindigkeit	14
2.4. Gleichgewichtsgefüge während stationärer Verformung	16
2.4.1. Stationäres Zellgefüge	17
2.4.2. Stationäre Versetzungsdichte im Zell- inneren	21
2.5. Korngefügeumwandlungen während Warmverformung	22
3. Diskussion der Ergebnisse	24
3.1. Geschwindigkeitsbestimmende Prozesse während stationärer Verformung	24
3.2. Aktivierungsanalyse der stationären Verformung von reinem NaCl und homogenen NaCl: Ca^{2+} -Misch- kristallen	27
3.3. Einfluß des Ca^{2+} -Gehalts auf das stationäre Verformungsverhalten	35
3.4. Korngrenzeneinfluß auf das stationäre Verfor- mungsverhalten	40
4. Zusammenfassung.....	42
Literaturverzeichnis	44

1. Einleitung

Technische Beherrschung der plastischen Verformung erfordert Kenntnis der Mechanismen, die die Verformungsgeschwindigkeit bestimmen. Erst diese Kenntnis erlaubt eine dem Anwendungszweck optimal entsprechende, gezielte Werkstoffauswahl und -behandlung, die die Methoden der Legierungs- und Wärmebehandlungstechnik voll nutzt. Bei der Vielzahl des Verformungsverhaltens beeinflussender Größen ist es zweckmäßig, volles Verständnis zunächst für möglichst einfache Fälle anzustreben. Ein besonders einfacher Fall ist der stationärer Verformung (vgl. 3.1.). Man kann ihn als den Grenzfall ansehen, den jede isotherme plastische Verformung erreicht, wenn nicht vorher Bruch eintritt. Stationäre Verformung ist dadurch ausgezeichnet, daß sie unter konstanter Spannung (und Temperatur) mit konstanter Geschwindigkeit abläuft. Anders ausgedrückt: Verfestigungsprozesse und ihnen entgegenwirkende Erholungsprozesse stehen in dynamischem Gleichgewicht untereinander. Eine Reihe von Theorien versucht, diesen Fall zu beschreiben. Die zunächst mehr phänomenologische Beschreibung wurde in den letzten Jahren zunehmend abgelöst von Theorien, die auf speziellen atomaren Mechanismen aufgebaut sind. Experimente haben zu klären, inwieweit die bisherige theoretische Basis zum Verständnis stationärer Verformung ausreicht. Zur experimentellen Untersuchung eignen sich solche kristallinen Stoffe, die als Ein- und Vielkristalle in hoher Reinheit verfügbar sind und deren Verhalten bei stationärer Verformung bis zu ihrem Schmelzpunkt hin überblickt werden kann. Natriumchlorid, an dem die vorliegende Untersuchung durchgeführt wurde, ist in diesem Sinne geeignete Modells substanz.

2. Experimentelle Methoden und Ergebnisse

2.1. Versuchsproben

2.1.1. Probenherstellung

Das Ausgangsmaterial bildeten reine und Ca-dotierte NaCl-Einkristalle, bezogen von der Fa. Dr. Korth, Kiel. Aus Messungen der elektrischen Leitfähigkeit konnte der Gehalt an zweiwertigen Kationenverunreinigungen Me^{2+} abgeschätzt werden (vgl. ¹⁾ und Tabelle 3 in 3.3.). Für reine Kristalle lag er bei ≤ 5 mol-ppm Me^{2+} , für Ca^{2+} -dotierte Kristalle konnten die Konzentrationsangaben des Herstellers im wesentlichen bestätigt werden. Aus zylindrischen Einkristallstücken (Durchmesser etwa 15 mm) wurden in der von R. Brennecke ²⁾ beschriebenen Apparatur durch Strangpressen lange zylindrische Polykristalle von 6 mm Durchmesser hergestellt. Geeignete Herstellungstemperaturen wurden so gewählt, daß die zum Strangpressen erforderlichen Drucke zwischen etwa 2 und 4 kp/mm² lagen. Je nach Ca^{2+} -Gehalt der Proben waren unterschiedliche Herstellungstemperaturen notwendig: Proben aus undotiertem NaCl wurden bei ca. 470°C, Proben aus NaCl: 1300 mol-ppm Ca^{2+} bei ca. 770°C stranggepreßt.

Aus dem Polykristallstrang wurden zylindrische Verformungsproben von etwa 6 mm Durchmesser und $(5,15 \pm 0,05)$ mm Höhe hergestellt. Dazu wurden von dem Strang Stücke von geeigneter Länge mit Hilfe einer chemischen Säge abgetrennt. Als "Sägeblatt" diente ein durch ein Wasserbad geführter Nylonfaden von 0,2 mm Dicke. Der dünne, den Nylonfaden überziehende Wasserfilm griff den (mit einem Vaselineüberzug geschützten) Kristall nur lokal an. Die Schnittbreite betrug etwa 0,5 mm. Die Mantelflächen der abgetrennten Polykristallstücke blieben unbehandelt. Das Polieren der Probenendflächen erfolgte auf einem feuchten Seidentuch, das auf einer Glasunterlage ausgebreitet war. Statt mit reinem Wasser war das Tuch mit nahezu gesättigter Kochsalzlösung getränkt, um die Abtragungsgeschwindigkeit klein genug zu halten. Zur Halterung während des Polierens wurde die Probe

in eine flache zylindrische Kunststoffscheibe von 65 mm Durchmesser und 5 mm Stärke eingespannt. Abpolieren der überstehenden Probenteile garantierte hinreichend planparallele Endflächen. Aus der Länge und dem Gewicht der Probe wurde der mittlere Probenquerschnitt bestimmt.

2.1.2. Probengefüge

Zur Sichtbarmachung von Großwinkelkorngrenzen und Versetzungen wurden die Proben in Methanol oder in Äthanol mit CdCl_2 -Zusatz (nach ³⁾) oder HgCl_2 -Zusatz (nach ⁴⁾) geätzt (Bild 11). Starkes Ätzen in Methanol oder thermisches Ätzen bewirkte eine Kornfeldätzung (Bild 15a, Bild 1).

Voll rekristallisierte, rißfreie Proben wurden nur bei (stark vom Ca-Gehalt abhängigen) hinreichend hohen Strangpreßtemperaturen erhalten. Die Korngrößen bei voll rekristallisierten Proben lagen zwischen 0,4 mm und 3 mm.

Bei niedrigen Temperaturen stranggepreßte Kristalle enthielten (nahezu) keine rekristallisierten Körner. Der Strangquerschnitt zeigte fünf zentralsymmetrisch angeordnete Bereiche unterschiedlicher Orientierung mit ausgeprägter Warmverformungssubstruktur. Nach einer Rekristallisationsglühung oder nach stationärer Verformung solcher Proben wurden - konzentriert in den Gebieten zwischen den erwähnten fünf Bereichen - flächenhafte, bevorzugt in Korngrenzen gelegene Porenanordnungen beobachtet (Bild 2), die die Proben undurchsichtig machten. Es wird vermutet, daß die Porenanordnungen Reste beim Strangpressen entstandener, nicht voll ausgeheilten Risse sind.

Bei mittleren Strangpreßtemperaturen nahm die Größe der nicht rekristallisierten Bereiche mit steigender Temperatur ab zugunsten der voll rekristallisierten Bereiche.

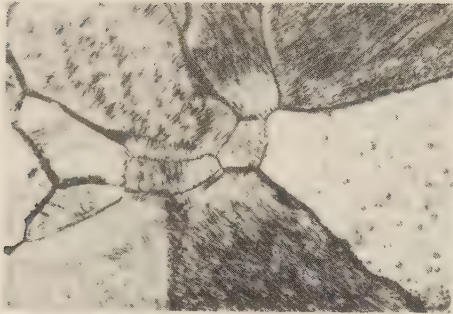
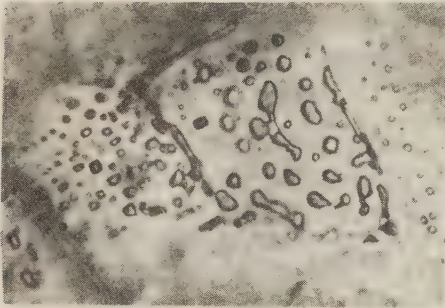


Bild 1

thermische Ätzung
(0,5 h, 730°C) eines
stranggepreßten NaCl-
Kristalls

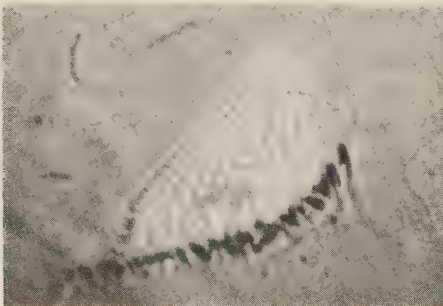
—|—|
0,2mm



a

Durchlichtaufnahme

—|—|
20µm



b

Auflichtaufnahme

—|—|
20µm

Bild 2 Porenanordnungen in stranggepreßten
Ca²⁺-dotierten NaCl-Kristallen

2.2. Verformungsapparatur

Die Verformung der Proben geschah in einer Druckapparatur bei konstanter Last und Temperatur. Die Druckapparatur ist eine verbesserte Ausführung der in ⁵⁾ beschriebenen. Ihre mechanisch und thermisch beanspruchten Teile waren aus korrosionsfestem Al_2O_3 (Fa. Haldenwanger, Berlin) gefertigt. Präzisionsbearbeitung der Al_2O_3 -Teile stellte sicher, daß die Druckfläche des Stempels planparallel zum Boden des Probenhaltungsrohres war. Die Verformung wurde gemessen mit einem induktiven Geber hoher Empfindlichkeit ($1,9 \text{ mV}/\mu\text{m}$). Die Verformungs-Zeit-Kurven wurden in geeignet großem Maßstab kontinuierlich auf einem Kompensations-schreiber aufgezeichnet. Gegenüber dem Vorgängermodell wies die Apparatur folgende Verbesserungen auf:

1. Die Gleitführung des Stempels wurde durch eine Kugelhüchsenführung ersetzt. Diese bewährte sich beim genau geführten, reibungsarmen Aufbringen von Lasten bis 70 kp. Im Gegensatz zur Gleitführung konnte der Kugelhüchsenführung keine Dichtungsfunktion übertragen werden. Die Abdichtung des Arbeitsraumes geschah mit einer reibungsfreien Flüssigkeitsdichtung.

2. Die Verwendung eines aufklappbaren Ofens und eines verschiebbaren Stützrohres ermöglichte, daß der Meßteil der Apparatur beim Ein- und Ausbau der Probe nicht bewegt zu werden brauchte.

2.3. Verformungsversuche

2.3.1. Auswertung der Verformungskurven

Aus den elektronisch registrierten Verformungs-Zeit-Kurven wurde durch graphische Differentiation die Längenänderungsgeschwindigkeit $\dot{l}$ in Abhängigkeit von der Längenänderung Δl bestimmt. Die Werte von Δl und $\dot{l}$ wurden auf Lochstreifen tabelliert und maschinell in natürliche Verformung ϵ und natürliche Verformungsgeschwindigkeit $\dot{\epsilon}$ umgerechnet.⁺

⁺ Für bereitwillige Hilfe bei der Programmierung danke ich den Herren Dipl.Math. Henning und Dipl.Phys. Rasche vom IMMD.

Der Zusammenhang zwischen Δl und ε sowie zwischen $\dot{l}$ und $\dot{\varepsilon}$ wird gegeben durch

$$\varepsilon = \int_{l_0}^l dl'/l' = \ln(l/l_0) = \ln(1+\varepsilon_0) \quad (1)$$

$$\dot{\varepsilon} = \dot{l}/l = \dot{l}/(l_0 + \Delta l) \quad (2)$$

(l' : jeweilige Probenlänge, l_0 : Ausgangslänge, $l = l_0 + \Delta l$: Endlänge der Probe, $\varepsilon_0 = \Delta l/l_0$: auf l_0 bezogene Dehnung). Bei Stauchverformung ist wegen $\Delta l < 0$ und $\dot{l} < 0$ auch $\varepsilon < 0$ und $\dot{\varepsilon} < 0$.

Die Vorteile der Auftragung von $\log \dot{\varepsilon}$ gegen ε bzw. ε_0 im Vergleich zur normalen Darstellung der Kriechkurven als Verformungs-Zeit-Kurven sind bereits ausführlich diskutiert worden ^{1) 6)}. Die Argumentation läßt sich wie folgt zusammenfassen:

Kriechkurven bei ungefähr gleicher Spannung haben in der Auftragung von $\log \dot{\varepsilon}$ gegen ε bzw. ε_0 unabhängig von der Temperatur T und damit vom Betrag von $\dot{\varepsilon}$ qualitativ gleiches Aussehen: Sie setzen sich zusammen aus einem Übergangsbereich zu- oder abnehmender Verformungsgeschwindigkeit und einem daran anschließenden Bereich stationärer Verformung. Die Längen von Übergangsbereichen nach Lastwechseln hängen in der ε -Skala nur von der Spannung ab, nicht dagegen wie die im Zeitmaßstab gemessenen Längen vom Vorzeichen der Laständerung.

Der Bereich stationärer Verformung läßt sich leicht und mit hoher Genauigkeit quantitativ charakterisieren. Das gilt auch bei Versuchen unter konstanter Last P , in deren Verlauf die Spannung σ infolge der Probenquerschnittszunahme kontinuierlich abnimmt. Bei hinreichend kleinen Spannungen σ , wo angenähert ein Potenzgesetz für den $\dot{\varepsilon}_s$ - σ -Zusammenhang gilt ($\dot{\varepsilon}_s \propto \sigma^n$), ist:

$$\ln \dot{\varepsilon}_s \sim n \varepsilon \quad T, P = \text{const.} \quad (3a)$$

Bei hohem σ , wo $\dot{\varepsilon}_s$ exponentiell mit σ ansteigt ($\dot{\varepsilon}_s \propto \exp(\alpha \sigma) \cdot \sigma^p$), ist im stationären Bereich

$$\ln \dot{\varepsilon}_s \sim p \ln(1+\varepsilon_0) + \alpha \sigma_0 \varepsilon_0; \quad T, P = \text{const.} \quad (3b)$$

(3a) und (3b) erlauben eine sichere Unterscheidung zwischen Übergangsbereich und stationärer Verformung ¹⁾ (vgl. 2.3.3.). Abweichungen von stationärer Verformung, bedingt z.B. durch Rekristallisation ⁶⁾ (vgl. 2.5.), Aufreißen an Korngrenzen ⁶⁾, Einschürfung im Zugversuch ⁶⁾, Reibungseffekte an den Probenenden ¹⁾ machen sich deutlich bemerkbar. Als besonders vorteilhaft erweist sich die $\log \dot{\epsilon} - \epsilon_{(0)}$ - Auftragung bei der Auswertung von Spannungs- und Temperaturwechselexperimenten, wo es notwendig ist, die Bereiche stationärer Verformung über die nach jedem Wechsel auftretenden Übergangskriechbereiche hinweg zu extrapolieren.

2.3.2. Reproduzierbarkeit der Kriechkurven

Die Reproduzierbarkeit der Kriechkurven wurde in einer Reihe gleichartiger Verformungsversuche an einkristallinen sowie vollständig und nicht vollständig rekristallisierten vielkristallinen Proben geprüft. Alle Proben stammten aus dem gleichen, mit 1000 mol-ppm Ca^{2+} dotierten Kristall. Bild 3 und Tabelle 1 zeigen die Ergebnisse. Die Werte für die stationäre Verformungsgeschwindigkeit bei $\epsilon = 0,15$ liegen zwischen $1,07$ und $1,37 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, was einer Streuung von $\pm 12\%$ entspricht. Die Werte für den Spannungsexponenten (vgl. 2.3.3.) streuen um $\pm 5\%$. Die stationären Versetzungsätzgrubendichten N und Zellwandflächen pro Volumen ψ bei Versuchsende (vgl. 2.4.) liegen dicht beieinander.

2.3.3. Spannungsabhängigkeit der stationären Verformungsgeschwindigkeit

Beispiele von Lastwechselversuchen zeigen die Bilder 3 bis 6. Aus Lastwechselversuchen wurde der Spannungsexponent n bestimmt als

$$n = (\partial \log \dot{\epsilon}_s / \partial \log \sigma)_{T, \epsilon} = (\partial \log \dot{\epsilon}_s / \partial \log P)_{T, \epsilon} \quad (4)$$

$$\approx (\Delta \log \dot{\epsilon}_s / \Delta \log P)_{T, \epsilon}$$

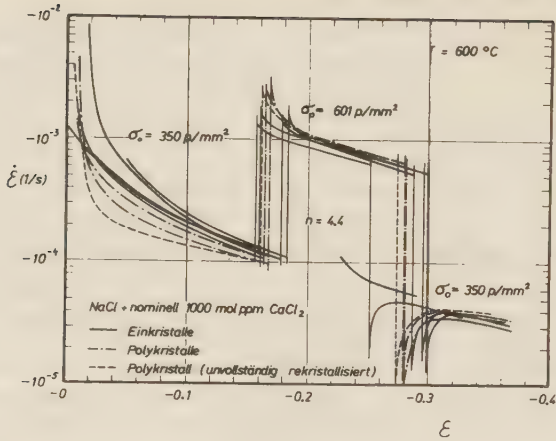


Bild 3 Verformungsversuche an ein- und vielkristallinem Ca^{2+} -dotiertem NaCl zur Prüfung der Reproduzierbarkeit

Versuchsnummer	$\dot{\epsilon}$ bei $\epsilon_s = -0.15$ (10^{-4}s^{-1})	n	σ (p/mm^2)	N (10^7cm^{-2})	Ψ (cm^2/cm^3)
			bei Versuchsende		
102 ek ⁺	1.15	4.35	273	1.40	203
103 "	1.26	4.33	241	1.26	181
104 "	1.37	4.38	237	1.55	190
105 "	1.30	4.38	246	1.90	175
106 pk ⁺	1.08	4.60	241	1.92	227
107 "	-	-	235	1.54	173
108 "	1.16	4.52	238	1.79	168
109 "	1.07	4.60	239	1.82	176
110 ek	1.21	-	237	2.33	173

⁺ ek: einkristallin, pk: polykristallin

Tabelle 1 Reproduzierbarkeit der Meßwerte bei stationärer Verformung von NaCl: 1000 mol-ppm Ca^{2+} bei $T = 600^\circ\text{C}$ und $351 \text{ p/mm}^2 \approx \sigma_0$

$\dot{\epsilon}_s$ ist die stationäre Verformungsgeschwindigkeit, σ die auf den momentanen mittleren Probenquerschnitt bezogene Spannung, T die Temperatur und P die Last. $\Delta \log \dot{\epsilon}_s$ ist gegeben durch das Verhältnis der stationären Verformungsgeschwindigkeiten $\dot{\epsilon}_{s1}(\epsilon)$ vor und $\dot{\epsilon}_{s2}(\epsilon)$ nach dem Lastwechsel bei ϵ . $\dot{\epsilon}_{s2}(\epsilon)$ muß durch Rückextrapolation des dem Lastwechsel folgenden stationären Bereichs über den Übergangsbereich hinweg auf ϵ ermittelt werden. Die Genauigkeit der Extrapolation wird erhöht, wenn nach einem Lastwechsel von P_1 auf P_2 die Verformung bei P_1 fortgesetzt wird (vgl. z.B. Bild 6). Eine für reine polykristalline Materialien charakteristische Extrapolationsschwierigkeit ist, daß Korngefügeänderungen während stationärer Verformung starke Abweichungen vom stationären Verlauf besonders nach Last^{er}niedrigung verursachen können (Bild 4, 2.5.). Zur Vermeidung von Korngefügeänderungen wurden die Lastwechselversuche bei hoher Temperatur bevorzugt an dotiertem Material durchgeführt. Eine weitere Extrapolationsschwierigkeit liegt in der großen Ausdehnung des Übergangsbereichs, der stationärer Verformung reiner NaCl-Kristalle unter hoher Spannung vorausgeht (Bild 5). Lastwechsel, die noch im Übergangsbereich stattfanden, wurden i.a. zur Auswertung mit herangezogen, da sie mit den im stationären Verformungsbereich gemessenen in Übereinstimmung waren.

2.3.3.1. Reines NaCl und homogene NaCl: Ca^{2+} -Mischkristalle

Bild 7 zeigt alle an Polykristallen aus reinem NaCl und homogenen NaCl: Ca^{2+} -Mischkristallen gemessenen Spannungsexponenten in Abhängigkeit von σ/T . Die halblogarithmische Auftragung (Bild 7a) hebt den Bereich niedriger Spannungen hervor. In diesem Bereich ist der Zusammenhang zwischen $\dot{\epsilon}_{s1}$ 7) und σ - in Übereinstimmung mit Messungen an Einkristallen - durch ein Potenzgesetz gegeben mit einem Spannungsexponenten $n = 4$. Mit zunehmender Spannung und abnehmender Temperatur steigt n stark an. Bild 7b zeigt die n - σ/T -Abhängigkeit in linearer Auftragung unter Angabe der Verformungstemperaturen. n nimmt etwa linear mit σ/T zu. Das bedeutet, daß $\dot{\epsilon}_s$ bei hohen Werten von σ/T bei festem T exponentiell mit σ an-

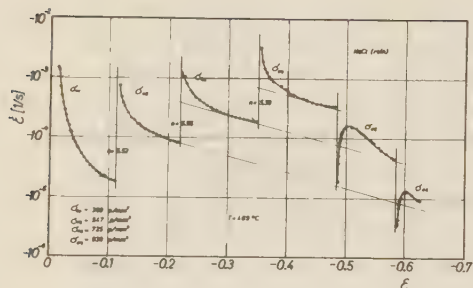


Bild 4

Lastwechselfersuch an reinem polykristallinem NaCl bei 469°C

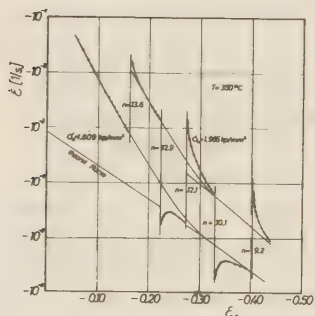


Bild 5

Lastwechselfersuch an reinem polykristallinem NaCl bei hoher Spannung. Die theoretische Kurve ist von der Form (3b) mit $p = 3$ und $\alpha = (A/2kT)$, $A = 186 \text{ b}^2$.

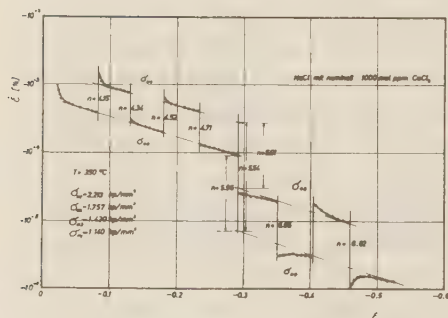


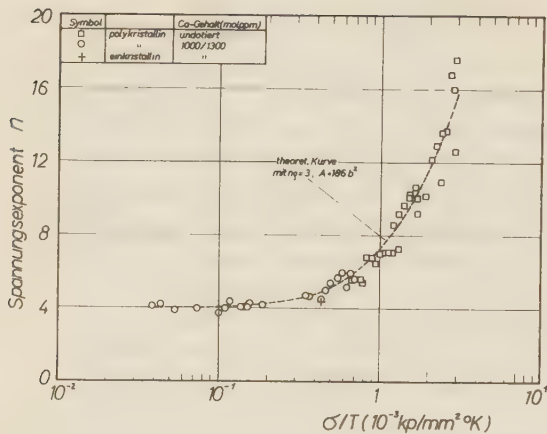
Bild 6

Lastwechselfersuch an polykristallinem NaCl: 1000 mol-ppm Ca^{2+} bei hoher Spannung. Mit abnehmender Spannung nimmt n zu.

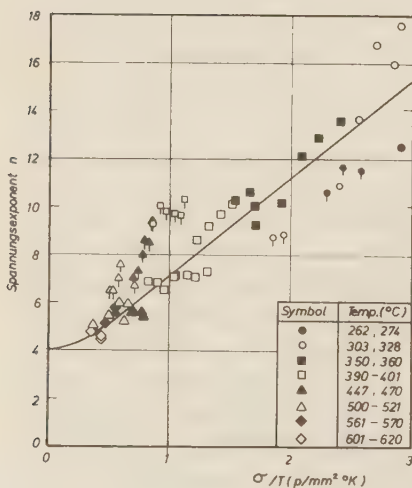
wächst. Es ergibt sich kein Hinweis darauf, daß der Zusammenhang zwischen n und σ/T nicht eindeutig ist. Im Gegenteil stützen die n -Messungen bei $350/360^\circ\text{C}$ und $390-401^\circ\text{C}$ die Annahme der Eindeutigkeit der Funktion $n(\sigma/T)$. Für diese Annahme spricht ferner, daß eindeutige funktionale Zusammenhänge zwischen n und σ/T auch für eine Reihe gut untersuchter Metalle erschlossen wurden ^{6) 8)}. Zusätzlich zu den Ergebnissen ^{an} NaCl-Polykristallen sind in Bild 7b die von ⁷⁾ an reinen NaCl-Einkristallen erhaltenen n -Werte eingetragen. Die Übereinstimmung zwischen beiden ist mangelhaft. Nach 2.4. kann nicht unterschiedliches Verhalten von Einkristallen und Polykristallen dafür verantwortlich gemacht werden. Möglicherweise spielen geringfügige Verunreinigungen eine Rolle (vgl. 3.3.).

2.3.3.2. NaCl: 1000/1300 mol-ppm Ca^{2+} bei $T \leq 420^\circ\text{C}$

Bei genügend tiefen Temperaturen wiesen mit nominell 1000/1300 mol-ppm Ca^{2+} dotierte NaCl-Kristalle starke Abweichungen vom n - σ/T -Verlauf der reinen Polykristalle auf. Eine Versuchsreihe an nicht definiert wärmebehandeltem ein- und vielkristallinem NaCl: 1300 mol-ppm Ca^{2+} bei $350,5 \leq T \leq 354^\circ\text{C}$ ergab n -Werte in den Grenzen der in Bild 8 eingezeichneten schraffierten Fläche. Zur genaueren Untersuchung wurden Spannungswechselversuche an gleichartig wärmebehandelten NaCl: 1000 mol-ppm Ca^{2+} -Proben durchgeführt. Die Wärmebehandlung bestand aus einer mindestens halbstündigen Homogenisierungsglühung bei $>650^\circ\text{C}$ mit anschließender Ofenabkühlung auf Versuchstemperatur. Es zeigte sich, daß n bei konstanter Temperatur mit abnehmender Spannung zunahm (vgl. Bild 6). Im Gegensatz zu dem in Bild 6 dargestellten nahm bei dem in Bild 8 mit gefüllten Punkten eingetragenen Spannungswechselversuch die Spannung σ im Laufe der Verformung zunächst ab (vgl. Unterschrift zu Bild 8). Aus der Übereinstimmung der σ -Abhängigkeit von n bei $\approx 350^\circ\text{C}$ in beiden Fällen folgt, daß n nicht vom Verformungsgrad abhing. Dafür spricht auch das Ergebnis einer



a



b

Bild 7

Spannungsexponenten bei stationärer Verformung von reinem NaCl und homogenen NaCl: Ca^{2+} -Mischkristallen in Abhängigkeit von σ/T . Die eingezeichnete Kurve ist von der Form (13) mit $n_0 = 3$ und $A = 186 \text{ b}^2$

- halblogarithmische Auftragung mit Angabe der Ca^{2+} -Gehalte
- lineare Auftragung mit Angabe der Verformungstemperaturen. Die mit einem senkrechten Strich zusätzlich gekennzeichneten Symbole stellen Meßwerte von 7) an einkristallinem, reinem NaCl dar.

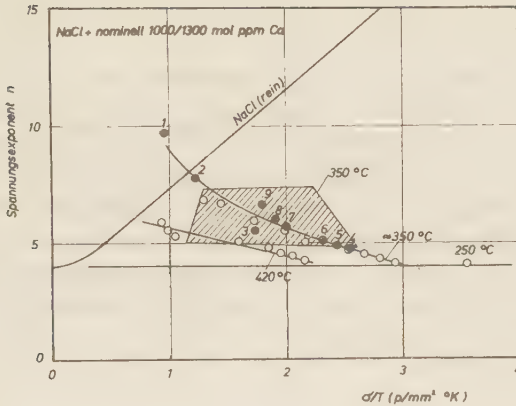


Bild 8 Spannungsexponenten der stationären Verformungsgeschwindigkeit von polykristallinem NaCl: 1000/1300 mol-ppm Ca^{2+} bei 250, 350 und 420°C in Abhängigkeit von σ/T . Die mit ○ bezeichneten n -Werte sind in drei Lastwechselversuchen bei im Verlauf der Verformung abnehmender Spannung gemessen worden. Die mit ● bezeichneten n -Werte sind Ergebnisse eines Lastwechselversuchs, in dessen Verlauf sich die Spannung in der durch die Nummerierung der Punkte angegebenen Reihenfolge änderte. Zwischen dem 6. und dem 7. Lastwechsel wurde bei $\epsilon = -0.344$ eine Glühung bei $>650^\circ C$ für $>0.5h$ durchgeführt.

Homogenisierungsglühung für $>0,5 h$ bei $>650^\circ C$ nach 34,4 % (natürlicher) Stauchung, die die σ -Abhängigkeit von n bei $350^\circ C$ nicht beeinflusste (vgl. Bild 8). Aus den Experimenten bei $\approx 350^\circ C$ wird geschlossen, daß die gemessenen n -Werte Gleichgewichtswerte sind, die bei fester Temperatur nur von σ abhängen. Der Vergleich der Versuche bei $\approx 350^\circ C$ und $420^\circ C$ ergibt, daß die σ -Abhängigkeit von n bei verschiedenen Temperaturen unterschiedlich ist. Es fällt auf, daß auch bei hoher Spannung (Versuch bei $250^\circ C$, Bild 8) $n > 4$ bleibt.

2.3.4. Temperaturabhängigkeit der stationären Verformungsgeschwindigkeit

Bild 9 zeigt ein Beispiel für einen Temperaturwechselversuch. Im Gegensatz zu Lastwechseln lassen sich Temperaturwechsel nicht beliebig schnell durchführen. In der Regel dauerte die Neueinstellung einer Gleichgewichtstemperatur etwa 30 Minuten. Die Versuchsprobe war während dieser Zeit unbelastet. Nach jedem Temperaturwechsel folgte daher ein Übergangsbereich, in dessen Verlauf die bei der lastfreien Glühung aufgetretene Erholung rückgängig gemacht wurde. Aus Temperaturwechselversuchen wurde die effektive Aktivierungsenergie stationärer Verformung bestimmt als

$$\begin{aligned} Q_{\text{eff}} &= -k (\partial \ln \dot{\epsilon}_s / \partial (1/T))_{\sigma} \\ &\approx -k (\Delta \ln \dot{\epsilon}_s / \Delta (1/T))_{P, \epsilon} \end{aligned} \quad (5)$$

k ist die Boltzmannkonstante. $\Delta \ln \dot{\epsilon}_s$ ist gegeben durch das Verhältnis der stationären Verformungsgeschwindigkeiten $\dot{\epsilon}_{s1}(\epsilon)$ vor und $\dot{\epsilon}_{s2}(\epsilon)$ nach dem Temperaturwechsel bei ϵ . $\dot{\epsilon}_{s2}(\epsilon)$ muß durch Rückextrapolation des dem Temperaturwechsel folgenden stationären Bereiches über den Übergangsbereich hinweg auf ϵ ermittelt werden. Die Genauigkeit der Extrapolation wird erhöht, wenn nach einem Temperaturwechsel von T_1 auf T_2 die Verformung bei T_1 fortgesetzt wird (vgl. Bild 9).

Bei reinem polykristallinem NaCl traten oberhalb 420°C Extrapolationsschwierigkeiten auf. Sie wurden dadurch bedingt, daß während der lastfreien Glühung neben den normalen Erholungsvorgängen Umwandlungen des Korngefüges stattfanden. Nach dem Temperaturwechsel verhielt sich die Probe dann wie eine unverformte Probe mit entsprechend großem Übergangsbereich. Für reines polykristallines NaCl mußte daher auf Temperaturwechselversuche bei $T > 420^\circ\text{C}$ verzichtet werden. Die unterhalb 420°C bestimmten Q_{eff} -Werte für reines polykristallines NaCl stimmten mit den von Schuh ⁷⁾ an reinen NaCl-Einkristallen gemessenen überein ⁷⁾.

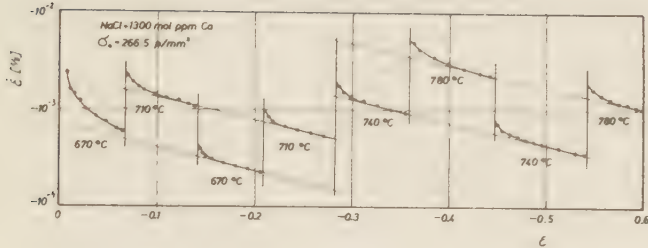


Bild 9 Temperaturwechselversuch

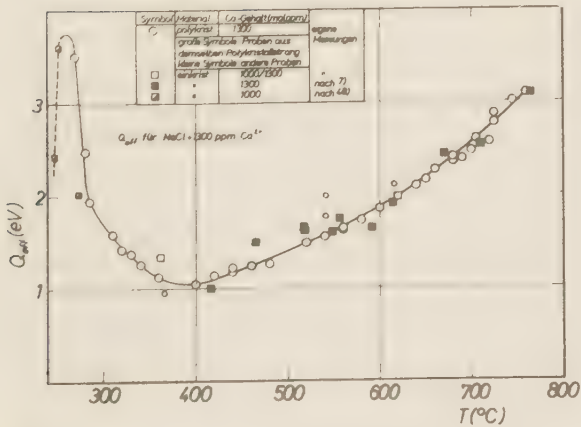


Bild 10 Effektive Aktivierungsenergie stationärer Verformung von NaCl: 1000 mol-ppm Ca^{2+} in Abhängigkeit von T

An mit 1300 mol-ppm Ca^{2+} dotiertem polykristallinem NaCl konnten Temperaturwechselversuche bis 780°C ohne Störung durch Korngefügeänderungen durchgeführt werden. Die Korngefügestabilität erklärt sich zum einen aus dem Ca^{2+} -Zusatz, zum anderen daraus, daß die für die Versuchsreihe verwandten Proben während des Strangpressens nicht voll rekristallisiert waren und nach einer Rekristallisationsglühung stabilisierende Porenanordnungen auf den Korngrenzen besaßen (vgl. 2.1.2.).

Bild 10 zeigt die Temperaturabhängigkeit der an $\text{NaCl}:1000/1300$ mol-ppm Ca^{2+} gemessenen effektiven Aktivierungsenergien. Die Q_{eff} -Werte für einkristalline und polykristalline Proben unterscheiden sich nicht. Nach den Ergebnissen von Schuh ⁷⁾ lassen sich die Q_{eff} -Werte oberhalb 400°C als Aktivierungsenergien der Cl^{-} -Selbstdiffusion deuten. Unterhalb 400°C steigt Q_{eff} mit abnehmender Temperatur an. Bei etwa 260°C hat Q_{eff} ein Maximum.

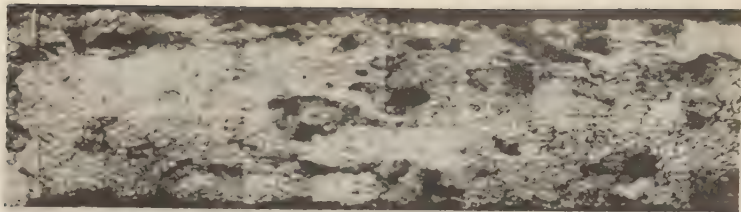
2.4. Gleichgewichtsversetzungsanordnung während stationärer Verformung

Nach Versuchsende wurden die Proben bei leicht geöffnetem Ofen unter Last abgekühlt. Anschließend wurde durch Wasserpolieren eine Längsschnittfläche der Probe freigelegt und das Gefüge durch Versetzungsätzung (mit alkoholischer CdCl_2 - (nach ³⁾) oder HgCl_2 -Lösung (nach ⁴⁾) sichtbar gemacht. Bevor die Ergebnisse der Gefügeuntersuchungen berichtet werden, soll die Beantwortung der Frage untersucht werden, inwieweit das nach stationärer Verformung zu beobachtende Gefüge mit dem während stationärer Verformung vorliegenden übereinstimmt. Dabei wirkt sich vereinfachend aus, daß erwartet werden darf (vgl. 3.1.), daß die stationäre Versetzungsanordnung sich in dynamischem Gleichgewicht befindet und durch zwei der Zustandsgrößen $\dot{\epsilon}_s$, σ und T bestimmt ist. Allgemein wird angenommen, daß die stationäre Versetzungsgeschwindigkeit eine starke Temperaturfunktion ist, während die stationäre Versetzungsanordnung nur schwach (über die Temperatur-

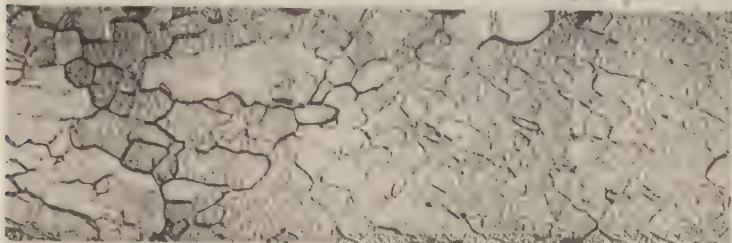
abhängigkeit der elastischen Konstanten) von T abhängt (vgl. (8), (11)). Wenn danach die stationäre Versetzungsanordnung im wesentlichen von σ bestimmt wird, ist zu erwarten, daß das nach stationärer Verformung gefundene Gefüge nicht von der Geschwindigkeit abhängt, mit welcher die Probe von Versuchstemperatur auf Raumtemperatur abgekühlt wird, sofern die Probe während der Abkühlung nicht entlastet wird. Selbst wenn die stationäre Versetzungsanordnung merklich temperaturabhängig sein sollte, bewirkt die starke Temperaturabhängigkeit der stationären Versetzungsgeschwindigkeit, daß bereits nach geringfügiger Temperaturerniedrigung die Versetzungsanordnung praktisch eingefroren ist. Tatsächlich ließen sich keine Unterschiede der Versetzungsanordnung feststellen zwischen solchen stationär verformten Ni-Proben, die nach Versuchsende in Wasser abgeschreckt und solchen, die unter Last abgekühlt worden waren ⁹⁾. Es wird daher erwartet, daß die an relativ langsam unter Last im Ofen abgekühlten NaCl-Proben durch Ätzen sichtbar gemachte Versetzungsanordnung der stationären Gleichgewichts-anordnung weitgehend entspricht.

2.4.1. Stationäres Zellgefüge

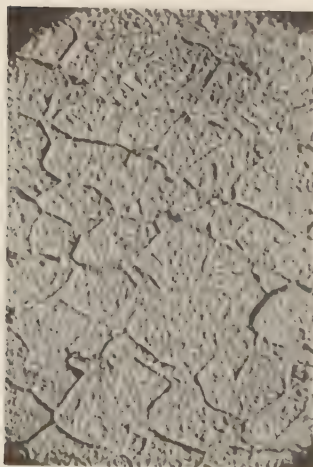
Proben aus reinem NaCl und bei hinreichend hoher Temperatur verformte Proben aus dotiertem Material zeigten die für stationäre Verformung einphasiger kristalliner Stoffe charakteristische Versetzungsanordnung: Zellwände hoher Versetzungsdichte bildeten ein gleichachsiges Netzwerk, innerhalb der Zellen war die Versetzungsdichte relativ gering. Bild 11a zeigt übersichtsweise ein gleichachsiges stationäres Zellgefüge, das sich dem Korngefüge überlagert hat. Die einzelnen Körner sind je nach ihrer Orientierung mehr oder weniger stark angeätzt und erscheinen daher mehr oder weniger dunkel. Die Bilder 11b und c zeigen stationäre Zellgefüge bei höherer Vergrößerung. An den Bildern wird deutlich, daß Zellwände, die sich unter gleichen Verformungsbedingungen gebildet haben, stark unterschiedlichen Versetzungsaufbau haben können. Genau



a) Nahezu vollständige Längsschnittfläche; undotiertes polykristallines NaCl; $T = 399^{\circ}\text{C}$, $\sigma = 629 \text{ p/mm}^2$ am Versuchsende bei $\epsilon = -0.84$



b) Ausschnitt aus einer Längsschnittfläche; undotiertes polykristallines NaCl; $T = 399^{\circ}\text{C}$, $\sigma = 629 \text{ p/mm}^2$ am Versuchsende bei $\epsilon = -0.535$



c) Ausschnitt aus b)

50 μm

Bild 11 Stationäre

Zellgrenzennetzwerke

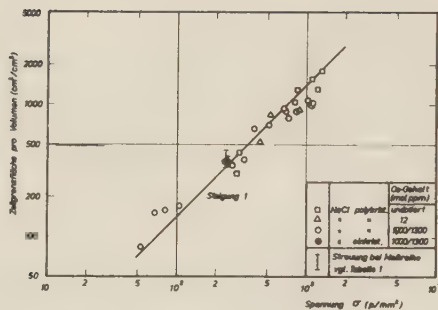


d) endende Zellgrenze; polykristallines NaCl: 1300 mol-ppm Ca^{2+} ; $T = 652^{\circ}\text{C}$, $\sigma = 53 \text{ p/mm}^2$ am Versuchsende bei $\epsilon = -0.333$

20 μm

das ist zu erwarten, wenn das Zellgefüge während stationärer Verformung gleichachsig bleibt. Es ist nämlich dann (unter der wahrscheinlichen Voraussetzung ¹⁰⁾, daß die Zellwände sich nicht als Ganzes bewegen können) notwendig, daß sich an geeigneter Stelle Zellwände auflösen und an anderer Stelle neu bilden. Häufig enden Zellwände geringer Versetzungsdichte mitten im Zellinneren (Bild 11d). Vermutlich handelt es sich dabei um solche Zellwände, die in Auflösung begriffen waren. Daß allmähliches Verschwinden ganzer Zellwände möglich ist, ist in Erholungsuntersuchungen nach Kaltverformung nachgewiesen worden ^{10) 11) 12)}. Da im Zellinneren endende Zellwände vorkommen, ist zur übersichtsweisen Charakterisierung des Zellgefüges die Zellwandfläche pro Volumen ψ geeigneter als der Zelldurchmesser. ψ läßt sich leicht aus Ätzbildern bestimmen nach dem Schnittlinienverfahren von Smith und Guttman ¹³⁾. Bei der Bestimmung von ψ wurde die Vergrößerung der Ätzbilder so hoch gewählt, daß auch Zellwände geringer Versetzungsdichte gut erkennbar waren. Großwinkelkorngrenzen wurden als Teil des Zellgefüges angesehen.

Die Bilder 12a und b zeigen die Zellwandfläche pro Volumen in Abhängigkeit von der Spannung. Die Meßpunkte liegen weitgehend unabhängig vom Verformungsgrad, bei dem der Versuch endete, auf einer Kurve. Das ist in Übereinstimmung mit dem theoretisch zu Erwartenden (vgl. 3.1.) und an NaCl ^{7) 14)} sowie an vielen anderen Stoffen (Beispiele für Untersuchungen nach extrem starker Verformung: ^{15) 16)}) gefundenen Ergebnis, daß die stationäre Zellgröße eine verformungsunabhängige Gleichgewichtsgröße ist. In Übereinstimmung mit ⁷⁾ ergibt sich aus Bild 12b, daß die Temperaturabhängigkeit von ψ nur schwach sein kann. ψ nimmt proportional zu σ zu. Dasselbe findet Schuh ⁷⁾ an NaCl-Einkristallen (Bild 12b). Seine ψ -Werte liegen allerdings um einen Faktor 1,7 niedriger als die eigenen Werte. Da bei den eigenen Messungen kein Unterschied im ψ -Wert von Einkristallen und Polykristallen gefunden wurde, dürfte diese Diskrepanz durch unterschiedliche Auswertung (unterschiedliche Ätzung, unter-



a

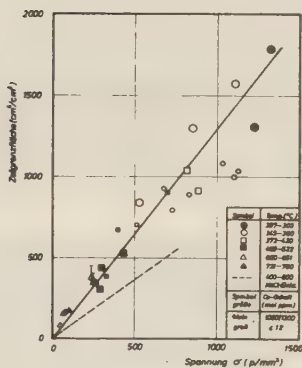


Bild 12 Stationäre Zellgrenzfläche ψ pro Volumen in Abhängigkeit von der Temperatur

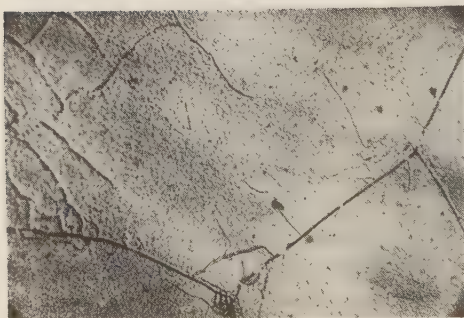


Bild 13 Unterdrückte Zellbildung. Stationär verformtes NaCl: 1000 mol-ppm Ca²⁺ T = 300°C σ = 1638 p/mm² am Versuchsende bei ϵ = -0.172

100 μ m

schiedliche Vergrößerung) bedingt sein.

Bei tiefer Temperatur kann es vorkommen, daß sich bei stationärer Verformung stark Ca-dotierter NaCl-Polykristalle kein gleichachsiges Zellgefüge ausbildet (Bild 13). Das wurde in zwei Fällen beobachtet. Die Verformungsparameter am Versuchsende waren hier:

- 1) $T = 250^{\circ}\text{C}$, $\sigma = 1940 \text{ p/mm}^2$, $\epsilon = -0,162$, $N = 8,18 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-2}$,
- 2) $T = 300^{\circ}\text{C}$, $\sigma = 1638 \text{ p/mm}^2$, $\epsilon = -0,172$, $N = 8,35 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-2}$.

2.4.2. Stationäre Versetzungsdichte im Zellinneren

Bild 14 zeigt die Ätzgrubendichten N im Zellinneren in Abhängigkeit von σ und T für verschieden dotiertes Material. Die relativ starke Streuung der Ergebnisse ist nicht unerwartet. Zum Teil reichte das Bildmaterial nicht aus, um eine genügend gute Mittelelung über lokale Schwankungen der Ätzgrubendichte innerhalb der Zellen zu gewährleisten. Systematische Fehler kommen hinzu: Wahrscheinlich wurden die Ätzgruben für $N > 6 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-2}$ unvollständig ausgezählt. Im Rahmen der Genauigkeit kann gesagt werden:

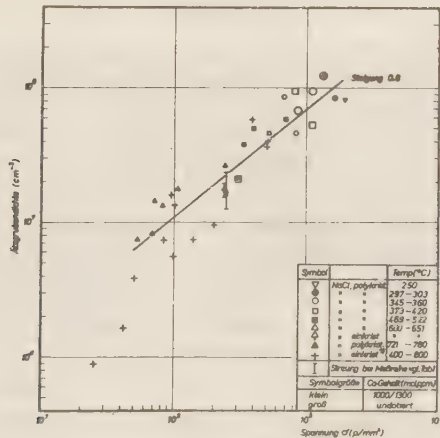


Bild 14 Stationäre Versetzungsdichte in Abhängigkeit von Spannung, Temperatur und Ca^{2+} -Dotierung

1) Ätzgrubendichten sind unabhängig von der Ätzgrubenform, die je nach Orientierung der angeätzten Fläche unterschiedlich ist. Das stimmt mit dem Ergebnis elektronenmikroskopischer Untersuchungen der Versetzungsanordnung in Eisenlegierungen ¹⁷⁾ überein, wonach die Versetzungsanordnung isotrop ist.

2) Wie bei der Zellgrenzfläche war kein Einfluß des Verformungsgrades, bei dem der Versuch endete, auf die Ätzgrubendichte feststellbar. Das ist in Übereinstimmung mit der Vorstellung (vgl. 3.1.), daß die stationäre Versetzungsdichte innerhalb der Zellen eine verformungsunabhängige Gleichgewichtsgröße ist, was für Fe-Legierungen direkt nachgewiesen worden ist ¹⁸⁾.

3) Die Abhängigkeit der Ätzgrubendichte N von der Spannung läßt sich aus unseren Messungen nur bestimmen, wenn man Annahmen über den Temperatureinfluß auf N macht. Unter der Annahme, daß N temperaturunabhängig ist, gilt:

$$N \propto \sigma^{0,8 \pm 0,3} \quad 53 < \sigma < 2 \cdot 10^3 \text{ p/mm}^2 \quad (6a)$$

Unter der Annahme $N = f(\sigma/G)$ gilt statt (6a) im gleichen Spannungsbereich

$$N \propto (\sigma/G)^{1,25} \quad (6b)$$

2.5. Korngefügeumwandlungen während Warmverformung

Im Gegensatz zur Versetzungsanordnung befindet sich das Korngefüge nicht in einem Gleichgewichtszustand während stationärer Verformung. Zur Klärung der Frage, ob außer der durch die Stauchung der Probe bedingten Kornformänderung auch Korngefügeänderungen durch Wanderung von Korngrenzen auftreten, wurden vor und nach der Warmverformung Ätzbilder der Druckflächen von Verformungsproben aufgenommen und miteinander verglichen. Für polykristalline Proben aus NaCl:1000/1300 mol-ppm Ca^{2+} und solche Proben aus reinem NaCl, die bei $T \approx 400^\circ\text{C}$ ohne Zwischenentlastung verformt worden waren, zeigte der Vergleich, daß das Korngefüge in unmittelbarer Nähe der Druckfläche sich

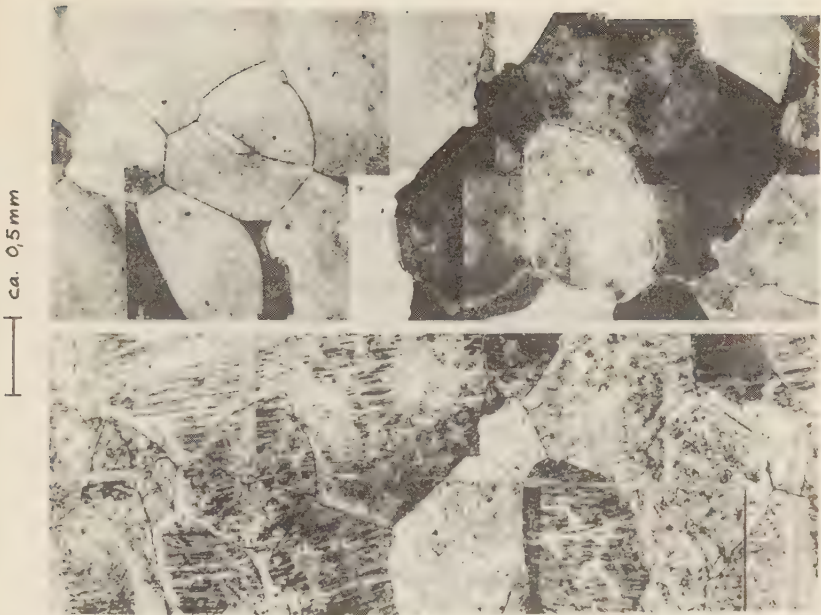


Bild 15 Gefüge der Druckfläche einer polykristallinen Probe aus NaCl: 1300 mol-ppm Ca²⁺
a) vor der Verformung (Methanolätzung)
b) nach der Verformung (Versetzungssätzung) bei T = 651°C;
σ = 53 p/mm² am Versuchsende bei ε = -0,333



Bild 16 Gefüge der Druckfläche einer polykristallinen Probe aus undotiertem NaCl
a) nach der Verformung bei 469°C; σ = 292 p/mm² am Versuchsende bei ε = -0,626 (ungeätzt). Dem noch teilweise sichtbaren Ätzbild des Gefüges vor der Verformung (z.B. zwei nicht voll rekristallisierte Körner mit Strangpreßsubstruktur (durch Pfeile gekennzeichnet)) überlagert sich umrißweise das neue Gefüge (vgl. Bild 16b)
b) wie a). Methanolätzung macht neues Gefüge sichtbar.

mit Ausnahme geringfügiger Korngrenzenverschiebungen in der Nähe des Probenrandes auch in Einzelheiten im Laufe der Verformung nicht änderte (Bild 15). Das bestätigt die früher aus der ϵ -Abhängigkeit von $\dot{\epsilon}_s$ gezogene Folgerung¹⁾, derzufolge unter den gegebenen Verformungsbedingungen die Reibung zwischen Stempel und Probe an den Druckflächen der Probe so stark ist, daß in Druckflächennähe keine Verformung möglich ist. Demgegenüber kann das Korngefüge während ununterbrochener Warmverformung reinen polykristallinen Natriumchlorids oberhalb 469°C völlig umgewandelt werden. Bild 16 zeigt ein Beispiel: Offenbar sind Korngrenzen über relativ große Strecken gewandert. Zu der in Bild 16 gezeigten Probe gehört die in Bild 4 dargestellte Verformungskurve. Diese weicht in zweifacher Hinsicht von Verformungskurven solcher Proben ab, bei denen keine Korngrenzenwanderung auftritt:

- a) Bei konstanter Last P folgt $\dot{\epsilon}$ nicht streng dem für stationäre Verformung nach (3a) zu erwartenden linearen $\dot{\epsilon}_s(\epsilon)$ -Verlauf, sondern weicht mit zunehmender Verformung zunehmend deutlicher zu höheren Werten hin ab.
- b) Nach Lasterniedrigung nähert sich $\dot{\epsilon}$ nicht monoton zunehmend dem stationären Verformungsverlauf, sondern weist ein ausgeprägtes relatives Maximum auf.

Diese Beobachtungen sind in Übereinstimmung mit dem Ergebnis anderer Autoren (vgl.¹⁹⁾), daß Rekristallisationsprozesse während stationärer Verformung von relativen $\dot{\epsilon}$ -Maxima begleitet sind.

3. Diskussion der Ergebnisse

3.1. Geschwindigkeitsbestimmende Prozesse während stationärer Verformung

Stationäre Verformung ist gekennzeichnet durch die Zustandsgleichung

$$f(\dot{\epsilon}_s, \sigma, T) = 0 \quad (7)$$

Es sei vorausgesetzt, daß die Verformung durch Versetzungsbewegung erfolgt. (Diese Voraussetzung ist bei stationärer Verformung kristalliner Stoffe normalerweise erfüllt).

Da (7) nicht von ϵ abhängt, muß sich die Versetzungsanordnung während stationärer Verformung in dynamischem Gleichgewicht befinden. Der langsamste Einzelprozeß in der Reihe Versetzungserzeugung, -gleitbewegung und -vernichtung bestimmt die Geschwindigkeit stationärer Verformung. Da Erzeugung und Gleitbewegung von Versetzungen mit Stufencharakter und solchen mit Schraubencharakter nicht unabhängig voneinander erfolgen, gilt insbesondere, daß die langsamste Versetzungsart die Gesamtverformungsgeschwindigkeit kontrolliert. Als geschwindigkeitsbestimmende Prozesse bei stationärer Verformung reiner kristalliner Stoffe sind intensiv behandelt worden:

1) G l e i t b e w e g u n g von Schraubenversetzungen mit Sprüngen (abgekürzt: SS-Theorie). Die Abgleitgeschwindigkeit wird bestimmt durch diejenigen Sprünge, die nur nichtkonservativ beweglich sind (vgl. z.B. 18) 20) 21).

2) V e r n i c h t u n g von Stufenversetzungen nach Klettern (abgekürzt: KSt-Theorie). (Vgl. z.B. 22)-27)).

In beiden Fällen ist Klettern (von Stufenversetzungen oder von Sprüngen in Schraubenversetzungen) der geschwindigkeitsbestimmende Vorgang.

Die "Klettertheorien" stationärer Verformung lassen sich in zwei Gruppen einteilen:

a) solche, bei denen ein Beitrag der äußeren Spannung zur thermischen Aktivierung der Versetzungsbewegung vorgesehen ist und

b) solche, bei denen das nicht der Fall ist.

Die zu Gruppe b) gehörenden Theorien (z.B. 24) 27)) sind mit den experimentellen Ergebnissen nicht in Einklang, da sie den exponentiellen Anstieg von $\dot{\epsilon}_s$ mit σ bei hohem σ (vgl. 2.3.3.1) zunächst nicht zu erklären vermögen. Die weitere Diskussion wird daher auf die Theorien der Gruppe a) beschränkt.

Grundlage dieser Theorien ist, daß unter der Wirkung der Kletterkomponente σ_{eff}^* der am Ort einer Versetzung wirkenden Spannung $\sigma_{\text{eff}} = \sigma - \sigma_1 \geq 0$ (σ : äußere Spannung; σ_1 : durch innere Spannungen bedingt) in der Nähe von Versetzungen mit Stufencharakter Leerstellenunter- und -übersättigungen um den Faktor $\exp(-bA^* \cdot \sigma_{\text{eff}}^*/kT)$ auftreten ²⁶⁾. Dabei ist b der Burgersvektor und A^* die Aktivierungsfläche (Anm.: Mit dem Gebrauch des Begriffs "Aktivierungsfläche" wird einem Vorschlag von Li ²⁸⁾ gefolgt). Leerstellendiffusion von Gebieten der Leerstellenübersättigung in Gebiete der Leerstellenuntersättigung führt zum Klettern der Stufenversetzungen. Aus der Klettergeschwindigkeit erhält man die mittlere stationäre Versetzungsgeschwindigkeit zu (vgl. ¹⁸⁾ ²²⁾):

$$v_s \propto D \sinh(bA\sigma/2kT) \quad (8)$$

(D : Selbstdiffusionskoeffizient). Um in Übereinstimmung mit der in der SS-Theorie gebräuchlichen Bezeichnungsweise zu kommen, wurde

$$\sigma_{\text{eff}}^* = \sigma_{\text{eff}}/2 \quad (9)$$

gesetzt. Diese Wahl beeinflußt nicht die Größenordnung von

$$A = A^* (1 - \sigma_1/\sigma) \geq 0 \quad (10)$$

Es muß allerdings darauf hingewiesen werden, daß nach neueren Überlegungen die Gültigkeit der Beziehung (8) im Rahmen der SS-Theorie fraglich ist (vgl. ²⁹⁾). Über die Spannungsabhängigkeit der Dichte φ_s beweglicher Versetzungen während stationärer Verformung ist so wenig bekannt ³⁰⁾, daß eine phänomenologische Beschreibung gemäß

$$\varphi_s \propto \sigma^p, \quad p = p(\sigma) \quad (11)$$

genügen muß. Da die inneren Spannungen etwa mit $\sqrt{\varphi_s}$ zunehmen, ist nur in begrenzten Spannungsbereichen $p > 2$ zu erwarten.

Für die Geschwindigkeit stationärer Verformung erhält man mit (8) und (11)

$$\dot{\epsilon}_s = b \varphi_s v_s D \sigma^p \sinh(bA \sigma / 2kT) \quad (12)$$

Wie sich zeigen wird, hat die Gleichung den Vorzug, die experimentellen Ergebnisse beschreiben zu können. Aus (12) erhält man einen Zusammenhang zwischen dem Spannungsexponenten n und der effektiven Aktivierungsfläche A :

$$n \equiv (\partial \ln \dot{\epsilon}_s / \partial \ln \sigma)_T = n_f + b(A + \sigma (\partial A / \partial \sigma)_T) (\sigma / 2kT) \operatorname{ctgh}(bA \sigma / 2kT) \quad (13)$$

Dabei ist

$$n_f = (\partial (p \ln \sigma) / \partial \ln \sigma)_T \quad (14)$$

Nach ³⁰⁾ ist $0 < p < 3$ beobachtet worden.

3.2. Aktivierungsanalyse der stationären Verformung von reinem NaCl und homogenen NaCl: Ca^{2+} -Mischkristallen

In diesem Abschnitt soll die effektive Aktivierungsfläche A , die den Prozeß thermisch aktivierter stationärer Verformung charakterisiert, bestimmt und diskutiert werden. Zur Ermittlung von A wird die gemessene $n(\sigma/T)$ -Abhängigkeit mit Hilfe von (13) analysiert.

1) Bestimmung von n_f bei kleinem σ/T . Den Wert von n bei kleinem σ erhält man aus der Betrachtung des Ausdrucks (13). Die Spannungsabhängigkeit von $A > 0$ bei kleinem σ ist unbekannt, da nichts darüber gesagt werden kann, wie σ_1 und A von σ abhängen (vgl. (10)). Der $A(\sigma)$ -Verlauf bei kleinem σ möge durch eine Potenzfunktion approximiert werden: $A(\sigma) = A_0 \sigma^m$. Wird berücksichtigt, daß bei kleinen Spannungen $n = 4$ gilt (vgl. 2.3.3.1.), so erhält man:

$$n = \begin{cases} 3 - m & \text{für } m \geq -1 \\ \text{const } \sigma^{m+1} & \text{für } m < -1 \end{cases} \quad \text{bei kleinem } \sigma/T \quad (15)$$

$$(16)$$

Zu (16): Daß sich die Spannungsabhängigkeiten von n_g und von A wie von (16) angeben gerade in der Weise kompensieren, daß $n = 4$ wird, kann im allgemeinen nicht erwartet werden. Der Fall $m < -1$ kann danach ausgeschlossen werden.

Zu (15): Bei kleinem σ ist nach (6) $n_g \gg 1$. Nach (15) ist dann $-1 \leq m \lesssim 2$. Obgleich die Fälle $-1 \leq m < 0$ und $0 < m \lesssim 2$ nach (10) bei entsprechender Variation von A und σ_1 physikalisch möglich sind, erscheint $m = 0$ als wahrscheinlichster Wert, da sich auch bei hohen Spannungen (vgl. 2)) A als spannungsunabhängig ergibt.

Demnach ist bei kleinem σ/T $1 \leq n_g \leq 4$, wobei $n_g = 3$ als wahrscheinlichster Wert gelten kann.

2) Bestimmung von A bei großem σ/T . Bei großem σ/T wird aus (13)

$$n = n_g + (b/2k)(A + \sigma(\partial A/\partial \sigma)_T)(\sigma/T) \quad (17)$$

$$\text{da } bA\sigma/2kT \gg 1.$$

Aus physikalischen Gründen (vgl. 3.1.) ist $n_g \leq 3$ auch für hohe σ/T zu erwarten, so daß dort $n \gg n_g$ ist. Das experimentelle Ergebnis $n \sim \sigma/T$ bei großem σ/T führt daher zumindest näherungsweise zu

$$A + \sigma(\partial A/\partial \sigma)_T = \text{const.} \quad (18)$$

Für den Fall $n_g = \text{const.}$ gilt diese Gleichung im Rahmen der experimentellen Genauigkeit exakt. Lösung ist $A = \text{const.}$

Die für kleine bzw. große Werte von σ/T gültigen Ergebnisse für n_g bzw. A legen nahe, die gesamte $n(\sigma/T)$ -Kurve durch konstante Werte von n_g und A zu beschreiben. Daß dies im Rahmen der Genauigkeit möglich ist, zeigen die in Bild 7 eingezeichneten theoretischen Kurven mit

$$n_g = 3 \text{ und}$$

$$bA = 8,5 \text{ k } ^\circ\text{K}(\text{p/mm}^2)^{-1} = 1,19 \cdot 10^{20} \text{ cm}^3 = 186 \text{ b}^3.$$

Außer an NaCl ist die beschriebene Aktivierungsanalyse

an einer Reihe von Metallen durchgeführt worden. Die gemessenen $n(\sigma/T)$ -Kurven für reines Fe ⁶⁾ und für reines Al, Ni, Pt, In, Pb ⁸⁾ ließen sich mit guter Genauigkeit durch (13) mit $n_g = 3$ und konstanten A-Werten zwischen $92 b^2$ und $750 b^2$ wiedergeben. Die überraschende Ähnlichkeit aller für die effektive Aktivierungsfläche ermittelten Werte läßt vermuten, daß der Mechanismus stationärer Verformung in allen Fällen sehr ähnlich ist.

Im Folgenden soll der Wert für A mit den theoretischen Erwartungen verglichen werden. Dabei reicht es aus, zu beachten, daß die effektive Aktivierungsfläche A wegen (10) eine untere Grenze für die wahre Aktivierungsfläche A^* darstellt.

1) KSt-Theorien. In denjenigen Theorien, die Vernichtung von Stufenversetzungen als geschwindigkeitsbestimmenden Verformungsschritt annehmen, ist A^* von der Größenordnung b^2 , wenn nicht Spannungskonzentrationen auftreten. (Grund dafür ist, daß $b^3 \sigma_{eff}^*$ die Arbeit ist, die von der effektiven Kletterspannung bei der Absorption oder Emission einer Leerstelle an einer kletternden Versetzung verrichtet wird). Diese Aktivierungsfläche ist wesentlich kleiner als die experimentell zu $A^* \geq 186 b^2$ bestimmte. Die erwähnten Theorien können daher zwar das σ^4 -Gesetz für $\dot{\epsilon}_s$ bei kleinem σ/T (vgl. ²⁶⁾), nicht aber den exponentiellen Anstieg von $\dot{\epsilon}_s$ mit σ erklären. Nimmt man andererseits mit Weertman ³⁰⁾ an, daß Spannungskonzentrationen durch Aufstauungen vorliegen, so ist als Aktivierungsfläche $b^2 L/h$ zu erwarten (L: Aufstaulänge, h: Kletterhöhe). Abgesehen davon, daß Aufstauungen bei stationärer Verformung experimentell nicht beobachtet worden sind, müßte nach den experimentellen Ergebnissen $L/h = 186$, also spannungsunabhängig sein. Das ist mit der Weertmanschen Theorie, die $L/h \propto \sigma^{1,5}$ ergibt, nicht in Einklang.

2) SS-Theorien. In den Sprungtheorien wird $A^* = \lambda d > b^2$ erwartet (λ : Abstand sich nichtkonservativ bewegender Sprünge längs der Schraubenversetzung, d : Aktivierungslänge). (Grund dafür ist, daß $b \lambda d \sigma_{\text{eff}}^*$ die Arbeit ist, die von der wirksamen Schubspannung während des Aktivierungsvorganges aufgebracht wird). Aus dem experimentellen Wert für A^* ergibt sich ein nicht unvernünftiger Wert für λ . Die SS-Theorien können also im Prinzip die große Aktivierungsfläche verständlich machen. Gegen die SS-Theorien wird jedoch in der Literatur eine Reihe von Einwänden erhoben:

a) Nach Weertman ³¹⁾ entstehen bei stationärer Verformung bevorzugt Leerstellen absorbierende Sprünge. Einen exponentiellen Anstieg von $\dot{\epsilon}_s$ mit σ liefern aber nur Leerstellen emittierende Sprünge.

b) Selbst wenn Leerstellen emittierende und absorbierende Sprünge in gleicher Anzahl entlang Schraubenversetzungen vorhanden sind, wie es in der ursprünglichen Formulierung der Theorie angenommen wurde ¹⁸⁾, ergibt sich nach genauer Rechnung ³²⁾ nicht eine $\sinh$ -, sondern eine $\tanh$ -Form für die Spannungsabhängigkeit von $\dot{\epsilon}_s$, die nicht mit den Experimenten verträglich ist.

c) Wenn sich mit Sprüngen besetzte Schraubenversetzungen als geschwindigkeitsbestimmende Versetzungsart am langsamsten bewegen, sollten sie auch in der Überzahl im verformten Material vorhanden sein. Elektronenmikroskopische Analyse von Burgersvektoren und Linienelementen einzelner Versetzungen in verformten Fe-Mn- und Cr-Mo-Legierungen ¹⁷⁾ lieferte jedoch keinen Anhalt dafür, daß Versetzungen mit Schraubenorientierung häufiger auftreten als andere.

d) Offen bleibt die wichtige Frage, ob und wie es möglich ist, daß Vernichtung von Versetzungen, insbesondere von Stufenversetzungen, rasch genug erfolgt. Dazu läßt sich folgende Überlegung anstellen: Die Erzeugungsrate von

Stufenversetzungen während stationärer Verformung
läßt sich abschätzen zu ^{26) 33)}

$$\dot{\gamma}_{St}^+ \propto \rho_s v_s \propto \dot{\epsilon}_s \quad (19)$$

wobei ρ_s die Gesamtlänge beweglicher Versetzungen pro Volumen ist und v_s ihre Geschwindigkeit. Nach (12) ist

$$\dot{\gamma}_{St}^+ \propto \sigma^D \sinh(bA \sigma / 2kT), \quad A \gg b^2 \quad (20)$$

Die Erzeugungsrate von Stufenversetzungen steigt also bei hohen Spannungen exponentiell an. Die Stufenvernichtungsrate ist zu erwarten als (vgl. ^{26) 33)})

$$\dot{\gamma}_{St}^- \propto \rho_{St}^{*2} v_k f \quad (21)$$

Dabei ist angenommen, daß die Vernichtung von Stufenversetzungen besonders rasch in den Zellgrenzen als den Gebieten konzentrierter Versetzungsdichte erfolgt: ρ_{St}^* ist die Stufenversetzungslänge pro Volumen innerhalb der Zellwände, f der Volumenanteil der Zellwände und v_k die Klettergeschwindigkeit der Stufenversetzungen. Diese Annahme beeinflußt das Ergebnis nicht wesentlich: ρ_{St}^* wird abgeschätzt zu

$$\rho_{St}^* \propto \sigma^2; \quad (22)$$

$f = \psi a$ (ψ : Zellwandfläche pro Volumen, a : mittlere Zellwanddicke) wird ebenfalls als Potenzfunktion erwartet:

$$f \propto \sigma^m. \quad (23)$$

Wegen $\psi \propto \sigma$ (vgl. 2.4.1.) ist für spannungsunabhängiges a : $m = 1$. Entscheidend wirkt sich die Spannungsabhängigkeit von v_k aus. Nach ²²⁾ ist

$$v_k \propto \sinh(zb^3 \sigma / kT) \quad (24)$$

Unter der Annahme, daß keine starken Spannungskonzentrationen auftreten ($z \approx 1$), ist nach (21) bis (24)

$$\dot{\gamma}_{St}^- \propto \sigma^{m+2} \sinh(b^3 \sigma / kT) \quad (25)$$

Der Vergleich zwischen (20) und (25) zeigt, daß wegen der stark unterschiedlichen Aktivierungsflächen $\dot{\gamma}_{St}^{+}$ mit σ bedeutend schneller anwächst als $\dot{\gamma}_{St}^{-}$. Danach sollte bei hohen Spannungen die Auflösung von Stufenversetzungen geschwindigkeitsbestimmend sein. Zu einer analogen Aussage kommen Yanushkevich und Ivanov ³⁴⁾. Vor Annahme der SS-Theorie sollte geklärt werden, weshalb Auflösung von Stufenversetzungen *n i c h t* der geschwindigkeitsbestimmende Prozeß ist.

Eine Deutung des exponentiellen Anstiegs der stationären Verformungsgeschwindigkeit mit σ scheint nach den bisher behandelten Theorien allein nicht möglich. Offenbar wächst die Auflösungsgeschwindigkeit von Stufenversetzungen schneller mit σ als nach (25) zu erwarten ist. Einen Mechanismus, der bei hohem σ hinreichend rasches Klettern und damit hinreichend rasche Stufenversetzungsverrichtung bewirken könnte, hat Stüwe angegeben ³³⁾.

Nach Stüwe bestimmen nicht nur die spannungsinduzierten Leerstellenunter- und -übersättigungen in der Nähe von Stufenversetzungen deren Klettergeschwindigkeit. Vielmehr spielen bei hohen Spannungen die durch Sprünge in gleitenden Schraubenversetzungen im Zellinneren erzeugten Leerstellen eine entscheidende Rolle. Sie wandern zu den Zellwänden und bringen die dort in hoher Dichte vorhandenen Stufenversetzungen zu raschem Klettern. Es konnte abgeschätzt werden, daß bei plausiblen Annahmen über die Versetzungslaufwege oberhalb bestimmter Verformungsgeschwindigkeiten beträchtliche Leerstellenübersättigungen im Zellinneren zu erwarten sind (Tabelle 2, Fall a). Diese Leerstellenübersättigungen müßten sich durch Leitfähigkeitsmessungen nachweisen lassen und zwar leichter als die nur lokalen Leerstellenüber- und -unter-sättigungen beim spannungsinduzierten Klettern von Stufenversetzungen. Es sei darauf aufmerksam gemacht, daß die von Christy und Daniels ³⁶⁾ während des Kriechens von NaCl durchgeführten Leitfähigkeitsmessungen, die keine meßbare Erhöhung der Leitfähigkeit erbrachten, nicht im

	$T(^{\circ}C)$	σ (p/mm ²)	$\dot{\epsilon}_s$ (10 ⁻⁵ /s)	n	Zell $\varnothing$ (μm)	Leerstellenkonz. ⁺ (10 ⁻²)		
						c_{∞} ³³⁾	c_0	
							c_{0max}	c_{0min}
a)	390	924	9	8,6	87	50	19	2,7
b)	555	144	1,2	4,1	700	1,3	700	160

⁺ 1) Die durch nichtkonservative Bewegung von Sprüngen in Schraubenversetzungen erzeugte Leerstellenkonzentration c_{∞} wurde nach ³³⁾ bestimmt aus den Zelldurchmessern und dem Diffusionskoeffizienten D für Anionenleerstellen. Die Zelldurchmesser wurden mit Hilfe des ASTM- Vergleichsverfahrens aus Mikrobildern bestimmt. D wurde abgeschätzt als $D \approx \nu b^2 \exp(-Q_w/kT)$ mit $\nu = 5,9 \cdot 10^{12} s^{-1}$ ³⁵⁾ und $Q_w = 0,86 eV$ ³⁵⁾.

2) Für die Bestimmung der Gleichgewichtskonzentrationen c_{0min} bzw. c_{0max} wurden die Schottkypaarbildungsenergien 2,38 eV bzw. 2,12 eV und die Schottkypaarbildungsentropie 6,2 k benutzt ³⁵⁾.

Tabelle 2 Leerstellenkonzentration c_{∞} bei stationärer Verformung nach ³³⁾

- a) unter hoher Spannung
- b) unter den in ³⁶⁾ angewendeten Verformungsbedingungen.

Zum Vergleich sind die Anionenleerstellenkonzentrationen c_0 im thermischen Gleichgewicht angegeben. Die für Zelldurchmesser und Spannungsexponenten n eingetragenen Werte stammen aus eigenen Messungen.

Widerspruch zum Stüwe-Modell stehen, da die nach Stüwe durch nichtkonservative Sprungbewegung erzeugte Leerstellenkonzentration unter den von Christy und Daniels angewandten Verformungsbedingungen unterhalb der Gleichgewichtskonzentration c_0 liegt. (Vgl. Tabelle 2, Fall b).

Die bisherige Diskussion betraf die Folgerungen, die unabhängig von dem Wert von n_g aus der Größe der Aktivierungsfläche gezogen werden können. Es bleibt noch der Wert von n_g mit der gemessenen Spannungsabhängigkeit der stationären Versetzungsätzgrubendichte N zu vergleichen. Die in 2.4.2. berichteten N -Messungen sind bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt worden. Solange der Temperatureinfluß auf die Beziehung zwischen N und σ nicht genauer bekannt ist, können aus den Meßergebnissen über die Zunahme von N mit σ keine quantitativen Angaben gemacht werden. Wegen des Anwachsens der inneren Spannungen mit $\sqrt{N}$ wird erwartet, daß die Gesamtversetzungsdichte bei fester Temperatur nicht wesentlich stärker anwächst als mit σ^2 . (6a) und (6b) sind mit dieser Erwartung in Einklang. Der Spannungsexponent von N aus (6b) liegt im Bereich der an anderen Stoffen bestimmten ^{6) 30)}. Um aus dem Spannungsexponenten von N einen Wert für n_g bestimmen zu können, muß von N auf φ_s geschlossen werden. Den Theorien stationärer Verformung folgend scheint es nicht vernünftig, zwischen unbeweglichen und beweglichen Versetzungen zu unterscheiden, wie dies gelegentlich getan wird in der Absicht, einen spannungsabhängigen Anteil beweglicher Versetzungen an der Gesamtversetzungsdichte einzuführen ³⁰⁾. Vielmehr ist nach 3.1. anzunehmen, daß sich alle Versetzungen im zeitlichen Mittel mit gleicher Geschwindigkeit bewegen. Dann ist $\varphi_s \propto N$ und damit $n_g \approx 2$. Die so abgeleitete obere Grenze für n_g stimmt nicht mit dem oben bestimmten wahrscheinlichen Wert $n_g = 3$ überein. Dieser Mangel an Übereinstimmung ist jedoch nicht kritisch. Eine mögliche Er-

klärung der Diskrepanz sei angeführt: Nach Ilschner²⁶⁾ ist zu berücksichtigen, daß die Klettergeschwindigkeit mit der Sprungdichte in Stufenversetzungen wächst. Ist die Sprungdichte $\propto \sigma$, so gilt statt (8)

$$v_s \propto \sigma \sinh(bA\sigma/2kT).$$

Für kleine Spannungen ergibt sich dann mit $v_s \propto \sigma^2$ und $n_g \approx 2$, daß $n \approx 4$.

3.3. Einfluß des Ca^{2+} -Gehaltes auf das stationäre Verformungsverhalten

Es ist bekannt, daß Fremdatome in gelöster und ausgeschiedener Form einen außerordentlich starken Einfluß nicht nur auf den Betrag der stationären Verformungsgeschwindigkeit $\dot{\epsilon}_s$ (vgl. z.B.³⁷⁾), sondern auch auf die Spannungsabhängigkeit von $\dot{\epsilon}_s$ haben können. Beispiele:

1) Homogene Fe-Mo-Mischkristalle mit 7 Gew.% Mo haben eine etwa 5,5 mal kleinere Aktivierungsfläche als reines Fe⁶⁾. Ähnlich bewirkt Zusatz von 2 at.% homogen gelöstem Mg zu Al eine Ausdehnung des σ/T -Bereiches, in dem $n = 4$ gilt und eine entsprechende Verschiebung des Anstiegs von n mit σ/T in einen höheren σ/T -Bereich⁸⁾.

2) SAP-Aluminium hat bei $\sigma/T \approx 4 \text{ p/mm}^2 \text{ } ^\circ\text{K}$ einen wesentlich kleineren Spannungsexponenten als reines Aluminium^{8) 38)}.
- Weiter ist bekannt, daß fein verteilte Ausscheidungen die Ausbildung einer Zellstruktur verhindern können³⁹⁾.

Bevor die den genannten Beispielen ähnliche Wirkung von Ca^{2+} -Zusätzen auf das stationäre Verformungsverhalten von NaCl diskutiert wird, soll die Art des Ca^{2+} -Einbaus in Abhängigkeit von der Temperatur geprüft werden. Dazu ist die Diskussion von Leitfähigkeitsmessungen an verschieden stark dotiertem NaCl und der Temperaturabhängigkeit der stationären Kriechgeschwindigkeit bei tiefen Temperaturen nützlich.

a) Leitfähigkeitsmessungen

Bild 17 zeigt die Temperaturabhängigkeit³⁾ der elektrischen Leitfähigkeit unterschiedlich stark Ca^{2+} -dotierter NaCl-Einkristalle nach unterschiedlicher Vorbehandlung⁴⁾. Gerade Linien, die Aktivierungsenergien von $\epsilon_{\text{III}} = 0,98 \text{ eV}$ im Bereich III und $\epsilon_{\text{II}} = 0,75 \text{ eV}$ im Bereich II entsprechen, kennzeichnen die sogenannten Bereiche II und III der Leitfähigkeitskurve. Auf Feinheiten in der Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit σ_{el} wurde bewußt keine Rücksicht genommen. Aus der Leitfähigkeitskurve ergibt sich:

- 1) Aus dem Absolutwert der elektrischen Leitfähigkeit läßt sich nach Bean⁴⁰⁾ auf die Größe der Ca^{2+} -Dotierung schließen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 eingetragen. (Die Werte für den Kristall mit 1300 mol-ppm Ca^{2+} sind Mittelwerte, die noch eine zweite, nicht in Bild 17 eingetragene, bei höherer Abkühlungsgeschwindigkeit ($\approx 5^\circ\text{C}/\text{min}$) am gleichen Kristall aufgenommene Leitfähigkeitskurve berücksichtigen). Angesichts der Ungenauigkeit der Bestimmungsmethode wird geschlossen, daß die vom Hersteller angegebenen Ca^{2+} -Konzentrationen etwa richtig sind.
- 2) Der Übergang von Bereich II in den Bereich III erfolgt bei etwa 333°C . Bei dieser Temperatur ist die Konzentration an Dipolen aus je einem Ca^{2+} -Fremdion und einer effektiv negativ geladenen Na^+ -Leerstelle etwa gleich der Konzentration nicht assoziierter struktureller Leerstellen, also $(500 \pm 200) \cdot 10^{-6}$ Dipole pro Kation.
- 3) Oberhalb $T \approx 150^\circ\text{C}$ (d.h. der Temperatur, bei welcher Dipolassoziate zerfallen (vgl. ⁴¹⁾)), läßt sich kein deutliches Anzeichen für die Bildung oder die Auflösung von CaCl_2 -Ausscheidungen im Verlaufe der Leitfähigkeitsmessung entdecken.

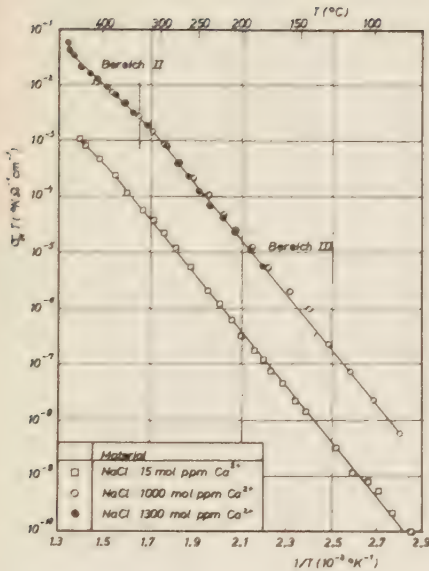
³⁾Für die Durchführung der Leitfähigkeitsmessungen danke ich Herrn Froschauer

Bild 17

Arrheniusdarstellung des Produktes aus elektrischer Leitfähigkeit σ_{el} und Temperatur T unterschiedlich Ca^{2+} -dotierter Einkristalle.

Wärmebehandlung:

- : Glühung ca. 24 h bei 700°C ;
Ofenabkühlung mit ca. $0,3^\circ\text{C}$ pro Minute; Aufheizgeschwindigkeit während Messung ca. $1^\circ\text{C}/\text{min}$
- : Glühung ≥ 1 h bei 500°C ;
Abkühlungsgeschwindigkeit im Verlauf der Messung ca. $0,3^\circ\text{C}/\text{min}$
- : Glühung 0,5 h bei 450°C ;
Ofenabkühlung mit $< 3^\circ\text{C}/\text{min}$;
Aufheizgeschwindigkeit im Verlauf der Messung ca. $1^\circ\text{C}/\text{min}$.



Ca^{2+} -Konzentration (mol-ppm Ca^{2+})			
Herstellerangabe	nach der Eichkurve von ⁴⁰⁾ bei		
	394°C	253°C	161,5°C
15	22	20	14
1000	550	800	880
1300	805	910	1680

Tabelle 3

b) Temperaturabhängigkeit von $\dot{\epsilon}_s$ bei NaCl: 1000/1300 mol-ppm Ca^{2+} .

Unterhalb $T \approx 380^\circ\text{C}$ nimmt die Aktivierungsenergie Q_{eff} mit abnehmender Temperatur zu. Bei etwa 270°C besitzt Q_{eff} ein scharfes Maximum von $>3,5$ eV. Für reines NaCl wird keine Erhöhung von Q_{eff} mit abnehmender Temperatur beobachtet. Eine Deutung von Q_{eff} für Ca^{2+} -dotiertes NaCl unterhalb 380°C als Aktivierungsenergie eines Diffusionsprozesses, wie sie für $T > 400^\circ\text{C}$ gelang ⁷⁾, erscheint ausgeschlossen. Es ist anzunehmen, daß die bei 330°C auch in der Leitfähigkeitskurve sichtbare Änderung der Ca^{2+} -Verteilung für die starke Abnahme von $\dot{\epsilon}_s$ mit abnehmender Temperatur verantwortlich ist. Dann ist der Beginn des Anstiegs der effektiven Aktivierungsenergie unterhalb 380°C nach a) auf merkliche Dipolbildung zurückzuführen. Zur Deutung des Q_{eff} -Maximums bei 270°C kommt jedoch nicht nur die mit abnehmender Temperatur zunehmende Bildung zunehmend unbeweglicher^{er} Dipole in Frage. Nach den Untersuchungen von Lilley und Newkirk ⁴²⁾ an dem dem System NaCl: Ca^{2+} eng verwandten System LiF: Mg^{2+} ist nämlich zu beachten, daß die metastabil durch Assoziation von Dipolen sich ausscheidende CaCl_2 -Phase eine geringere Löslichkeit besitzt als die stabile CaCl_2 -Phase. Für LiF: 1000 mol-ppm Mg^{2+} liegt die Löslichkeitsgrenze der metastabilen MgF_2 -Phase um ca. 70°C unterhalb derjenigen der stabilen MgF_2 -Phase ⁴²⁾. Bei NaCl: 1000 mol-ppm Ca^{2+} , wo die Bildung von Dipolassoziaten bei 150°C einsetzt, ist demnach eine Löslichkeitsgrenze oberhalb 200°C für stabile CaCl_2 -Ausscheidungen nicht ausgeschlossen. Da zu erwarten ist, daß sich im Gegensatz zu den Verhältnissen während einer Leitfähigkeitsmessung an Einkristallen während stationärer Verformung von Polykristallen stabile CaCl_2 -Ausscheidungen bilden können, ist es möglich, daß diese für das Q_{eff} -Maximum verantwortlich sind.

Im Folgenden soll gezeigt werden, daß der Ca^{2+} -Einfluß auf die stationäre Verformungsgeschwindigkeit im Rahmen

der SS-Theorie verstanden werden kann. Bei 350°C und 420°C sind Dipole aus je einem Ca^{2+} -Ion und einer Kationen-leerstelle in merklicher Konzentration vorhanden. Der induzierte Snoeffekt (vgl. ⁴¹⁾) verursacht zusätzliche Reibung bei der Gleitbewegung von Versetzungen, setzt also die effektive Schubspannung gegenüber der reinen Materials herab. Nach (10) bedeutet Abnahme der effektiven Spannung Abnahme der effektiven Aktivierungsfläche A und damit Abnahme der n-Werte von Ca^{2+} -dotiertem Material bei 350°C und 420°C im Vergleich zu denen reinen Materials. Daraus, daß n bei fester Temperatur mit zunehmender Spannung abnimmt, ist zu folgern, daß die durch Snoekeffekt bedingte Reibung mit zunehmender Versetzungsgeschwindigkeit stark zunimmt. Diese Folgerung ist plausibel. Bei 420°C muß die Schraubenversetzungsgeschwindigkeit soviel höher sein als bei gleicher Spannung bei 350°C, daß trotz erhöhter Dipolbeweglichkeit und geringerer Dipolkonzentration bei der höheren Temperatur der kleinere Spannungsexponent gemessen wird. Analog zu den Verhältnissen bei 350°C und 420°C kann der Ca^{2+} -Einfluß auf die Spannungsabhängigkeit von $\dot{\epsilon}_s$ bei 250°C und 300°C auf Verringerung der effektiven Aktivierungsfläche zurückgeführt werden.

Wenn der Ca^{2+} -Einfluß im Rahmen der SS-Theorie verständlich ist, dann ist er es auch im Rahmen des Stüwe-Modells (vgl. 3.2.). Durch Ca^{2+} -Zusatz zu NaCl werden die durch Leerstellen emittierende Sprünge in gleitenden Schraubenversetzungen erzeugten Leerstellenübersättigungen verringert. Beim Verschwinden der Leerstellenübersättigungen wird die Verformung im Sinne der KSt-Theorien nur noch von spannungsinduziertem Klettern von Stufenversetzungen getragen. So erklärt z.B. Ilschner ²⁶⁾ den beobachteten Minimalwert von $n = 4$. Nach dem Stüwe-Modell ist der Zelldurchmesser von der Höhe der Leerstellenübersättigung unabhängig. Tatsächlich bleibt für die bei 350°C und 420°C, teilweise auch für die bei 300°C verformten Proben das Zellgefüge voll ausgebildet erhalten (vgl. Bild 12). Im Gegensatz dazu

ist die Zellstrukturausbildung bei den bei 250°C und bei einer der bei 300°C verformten Proben zumindest stark gestört. Möglicherweise verhindern in diesem Temperaturbereich CaCl_2 -Ausscheidungen als Hindernisse, die von Stufenversetzungen umklettert werden müssen, eine Lokalisierung der Kletterprozesse in Zellwänden.

3.4. Korngrenzeneinfluß auf das stationäre Verformungsverhalten

Im stationären Verformungsverhalten von NaCl-Einkristallen und -Vielkristallen mit Korndurchmessern von ca. 0,4 mm bis ca. 3 mm zeigen sich bezüglich der Spannungs- und Temperaturabhängigkeit von $\dot{\epsilon}_s$ und bezüglich stationärer Versetzungs- und Zellwanddichte keine Unterschiede. Nach den Überlegungen von Gibbs ⁴³⁾ ist nichts anderes zu erwarten, da auch bei Auftreten von Korngrenzengleitung die Kornverformung geschwindigkeitsbestimmend bleibt. Daß auch die Beträge der Verformungsgeschwindigkeiten für die bei $\sigma_0 = 351 \text{ p/mm}^2$ und $T = 600^\circ\text{C}$ untersuchten Ein- und Vielkristalle gleich sind (vgl. Tabelle 1), ist nicht einfach zu verstehen.

Je nach Einkristallorientierung und Textur des Vielkristalles, Korngrenzengleitungsbeitrag zu $\dot{\epsilon}_s$ und Fremdatomverteilung können sich die Verformungsgeschwindigkeiten von Ein- und Vielkristallen mehr oder weniger stark unterscheiden (vgl. z.B. ⁴⁴⁾). In der Tat berichtet Stokes ⁴⁵⁾, daß bei gleicher Verformungsgeschwindigkeit die Fließspannungen eines in $\langle 100 \rangle$ -Richtung verformten Einkristalls und eines Vielkristalls mit 0,3 mm Korndurchmesser nach 100% Verlängerung um etwa den Faktor 2 unterschiedlich sind. Die hier für Ein- und Vielkristalle gefundene Gleichheit von $\dot{\epsilon}_s$ erscheint danach als (möglicherweise texturbedingter) Zufall.

Drastisch macht sich die Anwesenheit von Großwinkelkorngrenzen bei Temperaturen bemerkbar, wo Korngrenzen wandern können (vgl. 2.5.). Zellwände sind - in Übereinstimmung mit experimentellen Beobachtungen an anderen Materialien

(vgl. ⁴⁶⁾) - offenbar nicht in gleicher Weise beweglich, da Einkristalle mit gleichem Zellgefüge wie Vielkristalle bei Verformungstemperaturen bis 780°C keine Verformungsgeschwindigkeitserhöhungen über den stationären Wert hinaus (vgl. Bild 4) zeigen. Möglicherweise ist die beobachtete Korngrenzenwanderung ein Teilprozeß von während der Verformung auftretender primärer Rekristallisation. Auch Stokes ⁴⁵⁾ berichtet Auftreten von Rekristallisation im Brucheinschnürungsgebiet von undotierten NaCl-Vielkristallen, die im Zugversuch bei $T \geq 200^{\circ}\text{C}$ verformt worden sind.

4. Zusammenfassung

Durch Strangpressen von Einkristallen wurden Polykristalle aus reinem und Ca^{2+} -dotiertem NaCl hergestellt und im Druckversuch bei konstanter Last im Temperaturbereich $250^\circ\text{C} \leq T \leq 780^\circ\text{C}$ verformt. Halblogarithmische Auftragung der Verformungsgeschwindigkeit in Abhängigkeit vom Verformungsgrad erlaubte die Anwendung eines Extrapolationsverfahrens, welches gestattete, aus Last- und Temperaturwechselversuchen den Spannungsexponenten $n = (\partial \ln \dot{\epsilon}_s / \partial \ln \sigma)_T$ und die effektive Aktivierungsenergie $Q_{\text{eff}} = -k (\partial \ln \dot{\epsilon}_s / \partial (1/T))_\sigma$ stationärer Verformung mit hoher Genauigkeit zu bestimmen ($\dot{\epsilon}_s$: stationäre Verformungsgeschwindigkeit, σ : (wahre) Druckspannung, k : Boltzmannkonstante, T : Temperatur). n erwies sich als stark spannungsabhängig. Analyse dieser Abhängigkeit im Rahmen der Theorien thermisch aktivierter stationärer Verformung ergab, daß für reines NaCl die Beziehung zwischen $\dot{\epsilon}_s$ und σ gegeben ist durch

$$\dot{\epsilon}_s \propto \sigma^3 \sinh(bA\sigma/2kT)$$

(b : Burgersvektor). Die effektive Aktivierungsfläche A beträgt $186 b^2$ unabhängig von σ und T . Für NaCl-Kristalle, die Ca^{2+} in homogen gelöster Form enthalten, gilt die gleiche $\dot{\epsilon}_s$ - σ -Beziehung. Qualitativ anders ist dagegen die $\dot{\epsilon}_s$ - σ -Beziehung für mit 1000 mol-ppm Ca^{2+} dotierte NaCl-Kristalle bei Temperaturen $\leq 420^\circ\text{C}$, wo Ca^{2+} - Na^+ -Leerstellen-Dipole in merklicher Konzentration auftreten. Die Aktivierungsanalyse wurde ergänzt durch Untersuchung der stationären Versetzungsanordnung. In der Diskussion erweist sich die Größe A als entscheidend bei der Beurteilung der verschiedenen Theorien stationärer Verformung. Es ergibt sich, daß die Theorien in ihrer bisherigen Form zur Deutung der experimentellen Ergebnisse nicht ausreichen. Es wird vorgeschlagen, eine Wechselwirkung zwischen Klettern und Stufenversetzungen und Gleiten von Schraubenversetzungen, die Leerstellen emittierende Sprünge enthalten, in Betracht zu ziehen. Die Anwesenheit von Korngrenzen macht

sich bei dem in dieser Untersuchung verwendeten Material mit Korndurchmessern $\geq 0,4$ mm nur in undotiertem NaCl und nur bei Temperaturen bemerkbar, wo Korngrenzenwanderung auftreten kann.

Literaturverzeichnis

- 1) W. Blum
B. Ilschner phys. stat. sol. 20 (1967) 629/42
- 2) R. Brennecke Diplomarbeit, Universität Göttingen 1966
- 3) V. Hari Babu
K. G. Bansigir J. Appl. Phys. 38 (1967) 908/9
- 4) R. Moran J. Appl. Phys. 29 (1958) 1768/9
- 5) B. Reppich
W. Blum
B. Ilschner Ber. DKG 44 (1967) 41/3
- 6) A. Fuchs Dissertation Erlangen 1968
Veröffentlichung demnächst
- 7) F. Schuh Diplomarbeit Erlangen 1968
- 8) W. Blum
B. Reppich Veröffentlichung demnächst
- 9) G. J. Richardson
C. M. Sellars
W. J. McG. Tegart J. Inst. Met. 94 (1966) 138/9
- 10) R. C. Koo in: "Recrystallization, Grain Growth and Textures", American Society for Metals, Metals Park, Ohio 1966, S. 97/8
- 11) J. C. M. Li in: ¹⁰⁾, S. 45/97
- 12) H. Hu Trans. AIME 224 (1962) 75/84
- 13) C. S. Smith
L. Guttman Trans. AIME 197 (1953) 81/7
- 14) Ya. E. Geguzin
V. L. Rabets phys. stat. sol. 9 (1965) 893/903
- 15) H. J. McQueen
W. A. Wong
J. J. Jonas Can. J. Phys. 45 (1967) 1225/34
- 16) H. G. Grewe
E. Kappler phys. stat. sol. 6 (1964) 699/712
- 17) D. J. Dingley
K. F. Hale Proc. Roy. Soc. (London) A 295
(1966) 55/71
- 18) C. R. Barret
W. D. Nix Acta Met. 13 (1965) 1247/58
- 19) G. J. Richardson
C. M. Sellars
W. J. McG. Tegart Acta Met. 14 (1966) 1225/36
- 20) P. B. Hirsch
D. H. Warrington Phil. Mag. 6 (1961) 735/68

- 21) J. P. Hirth
J. Lothe Can. J. Phys. 45 (1967) 809/26
- 22) J. Weertman
J. R. Weertman in: R. W. Cahn (Hrsg.),
"Physical Metallurgy",
North-Holland Publ. Comp.,
Amsterdam 1965, S. 793/819
- 23) R. W. Christy J. Appl. Phys. 30 (1959) 760/64
- 24) R. Chang in: C. Klingsberg (Hrsg.),
"The physics and chemistry of
ceramics", Gordon and Breach,
New York, London 1963, S. 275/85
- 25) L. I. Ivanov
V. A. Yanushkevich Fiz. metal. metalloved. 17
(1964) 112/7
- 26) B. Ilshner Z. Physik 190 (1966) 258/66
- 27) F. R. N. Nabarro Phil. Mag. 17 (1968) 231/7
- 28) J. C. M. Li in: A. R. Rosenfield et al.
(Hrsg.), "Dislocation dynamics",
McGraw-Hill, New York, San
Francisco, Toronto, London,
Sydney 1968, S. 87/116
- 29) W. D. Nix Scripta Met. 1 (1967) 171/2
- 30) C. R. Barrett Trans. AIME 239 (1967) 1726/29
- 31) J. Weertman Trans. AIME 233 (1965) 2069/75
- 32) W. D. Nix Acta Met. 15 (1967) 1079/81
- 33) H. P. Stüwe Acta Met. 13 (1965) 1337/42
- 34) V. A. Yanushkevich
L. I. Ivanov Soviet Phys.-Doklady 12 (1968)
905/7
- 35) P. Süptitz
J. Teltow phys. stat. sol. 23 (1967) 9/56
- 36) R. W. Christy
W. E. Daniels J. Appl. Phys. 32 (1961) 1265/8
- 37) R. W. Guard in: J. E. Dorn (Hrsg.),
"Mechanical behavior of metals
at elevated temperatures",
McGraw-Hill, New York, Toronto,
London 1961, S. 270/87
- 38) G. S. Ansell
F. V. Lenel Trans. AIME 221 (1961) 452/6
- 39) F. Garofalo "Fundamentals of creep and
creep rupture in metals",
Macmillan, New York, London 1965
- 40) C. Bean Thesis, University of Illinois,
1952; zitiert bei: A. B.
Lidiard, Handbuch der Physik XX,
Springer, Berlin 1958, S.246/349

- | | |
|---|--|
| 41) W. Frank | phys. stat. sol. <u>29</u> (1968) 391/402 |
| 42) E. Lilley
J. B. Newkirk | J. Mater. Sci. <u>2</u> (1967) 567/82 |
| 43) G. B. Gibbs | Mater. Sci. Eng. <u>2</u> (1967/68) 269/72 |
| 44) C. R. Barrett
J. L. Lytton
O. D. Sherby | Trans. AIME <u>230</u> (1967) 170/80 |
| 45) R. J. Stokes | Proc. Brit. Ceram. Soc. (1966)
189/207 |
| 46) R. W. Cahn | in: ¹⁰⁾ , S. 99/128 |
| 48) R. Willig | private Mitteilung |

Mein besonderer Dank gilt

Herrn Professor Dr. B. Ilschner für die Übertragung der vorliegenden Arbeit und die Beratung bei ihrer Durchführung;

Herrn Dr.-Ing. A. Fuchs und Herrn Dr. B. Reppich für viele interessante Diskussionen;

Herrn D. Puppel und Herrn M. Warter für Mithilfe bei den metallographischen Arbeiten bzw. bei der Kurvenauswertung;

der Deutschen Forschungsgemeinschaft für Bereitstellung der erforderlichen Geldmittel

.

Lebenslauf

Am 26. März 1940 wurde ich, Wolfgang Blum, als Sohn des Pfarrers Wilhelm Blum und seiner Frau Helene Blum in Rehme (Kreis Minden) geboren. Nach dem Besuch des neu-sprachlichen Immanuel-Kant-Gymnasiums in Bad Oeynhausen von 1950 bis 1959 begann ich im Sommersemester 1959 mit dem Studium der Physik in Göttingen. Im Mai 1962 legte ich dort die Diplomvorprüfung für Physik ab. Im Sommersemester 1962 und im Wintersemester 1962/63 wechselte ich an die Freie Universität Berlin. Anschließend setzte ich mein Studium in Göttingen fort. Die experimentelle Diplomarbeit über "Stationäres Kriechen von NaCl-Einkristallen bei hohen Temperaturen" fertigte ich im Institut für Metallphysik der Universität Göttingen (Leiter: Prof. Dr. P. Haasen) unter Anleitung von Prof. Dr. B. Ilchner an. Die Diplomhauptprüfung für Physiker legte ich im Dezember 1965 ab. Nach einem zweimonatigen Aufenthalt an der University of North-Wales in Bangor begann ich im März 1966 im Institut für Werkstoffwissenschaften I der Universität Erlangen-Nürnberg (Leitung: Prof. Dr. B. Ilchner) zu arbeiten. Seit Mai 1968 verwalte ich dort die Stelle eines wissenschaftlichen Assistenten. Meine mit der Bitte um Zulassung zur Promotion vorgelegte Arbeit trägt den Titel: "Stationäre Verformung von polykristallinem Natriumchlorid".

Offsetdruck-Fotodruck

J. Hogl, 8520 Erlangen Hauptstr. 109, (Nähe Martin-Luther-Platz) Tel. 22990
